

Chapitre I. Introduction

1. Généralités
 - 1.1. Notion d'échelle de temps
 - 1.2. Bilan global et mécanisme
2. Espace de la réaction chimique
 - 2.1. Définition générale de la vitesse chimique
 - 2.2. Autonomie de la réaction chimique
3. Méthodologie

I. INTRODUCTION

1. Généralités

L'adjectif *cinétique*, du grec *kinêtikos* (dérivé de *kinêtos*, mobile), correspond à "qui a le mouvement pour principe", comme dans "énergie cinétique" ou "art cinétique". En chimie, on n'observe pas, disons à l'œil nu, de mouvement proprement dit, mais la *transformation* d'[espèces](#) en d'autres espèces, lors d'une réaction. La *cinétique chimique* est l'étude de cette transformation, ou réaction, chimique. Son but est de décrire l'évolution d'un système en prenant en compte la réactivité des espèces chimiques présentes.

Histoire : Les précurseurs

On associe en général l'enseignement de la thermodynamique et de la cinétique, qui sont deux aspects différents mais complémentaires de la réaction chimique. Ce sont deux types de descriptions macroscopiques : on s'intéresse à l'évolution d'un grand nombre de molécules (l'unité de référence est la mole), à leur comportement collectif.

Les récentes techniques d'observation ultra-rapide et de suivi de molécule unique, ainsi que les progrès en calcul de dynamique moléculaire, étendent le domaine de la cinétique au niveau microscopique. Bien que certaines méthodes développées dans ce cours puissent s'y appliquer également, nous nous limiterons au niveau macroscopique.

Thermodynamique :

le système est décrit par des *fonctions d'état*, qui, comme leur nom l'indique, vont permettre de décrire un système dans un état particulier, état initial, état final, équilibre, ou pour un [avancement](#) donné. La thermodynamique donne des

informations sur le sens d'évolution d'un système, sur la quantité d'énergie échangée au cours d'une transformation (chaleur, travail...).

Cinétique :

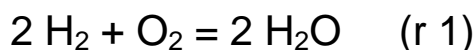
le système est décrit par des *équations différentielles* représentant la variation du nombre de moles ou de la concentration au cours du temps. La thermodynamique permet de prévoir si une réaction chimique est possible ou non, la cinétique s'intéresse à la vitesse à laquelle cette réaction va avoir lieu.

On considère donc une variable très importante en cinétique : la variable *temps*.

[Re-création](#)

1.1. Notion d'échelle de temps

Pour illustrer cette notion, considérons, par exemple, la réaction de synthèse de l'eau :



- Cette réaction effectuée sans catalyseur a un temps de demi-réaction pour une mole de H_2 et 0.5 moles de O_2 , par exemple, de 1025 années (temps qu'il faut pour transformer la moitié du réactif limitant).
- En présence d'une flamme, d'une étincelle ou de mousse de platine, ce temps de demi-réaction est ramené à 10^{-6} secondes (soit divisé par 10^{38}).

La thermodynamique prévoit que la réaction est possible. En effet, H_2O est plus stable que le mélange $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$. Cependant, sans catalyseur, on peut dire qu'elle n'a pas lieu à notre échelle de temps (quelques dizaines d'années), elle est trop lente. Par contre, en présence de catalyseur, cette vitesse augmente de façon spectaculaire.

1.2. Bilan global et mécanisme

Le *bilan global* d'une réaction est obtenu par l'opération familière qui consiste à *équilibrer la réaction* : on affecte à chaque espèce un coefficient, appelé *coefficient stœchiométrique*, de sorte que le nombre total d'atomes et de charges électriques composants ces espèces soit conservé, sans se soucier de la façon dont la réaction

se déroule réellement. Le bilan fait apparaître uniquement les *réactifs* et les *produits* d'une réaction, pas les éventuels *intermédiaires*. Les coefficients stœchiométriques ne sont définis qu'à un facteur de proportionnalité près. On choisit en général de mettre le plus petit égal à 1, les autres sont alors des entiers supérieurs ou égaux à 1.

En réalité, seules certaines réactions admettent un *bilan global unique*. Dans ce cas, le bilan renseigne exactement sur les proportions de ce qui est produit ou consommé par la réaction. Ce n'est pas le cas pour un grand nombre de réactions, cependant, dont le bilan global dépend de certaines conditions, particulièrement les concentrations initiales ou la température. Il est quelquefois possible dans ce cas d'écrire plusieurs *bilans partiels*, chacun représentant une voie possible. Le bilan global est alors une certaine combinaison de ces derniers, chaque voie étant plus ou moins favorisée par les conditions expérimentales. Cela signifie que ces bilans partiels, à eux seuls, ne renseignent pas sur les proportions des espèces produites ou consommées réellement au cours de la réaction : cela dépend de la façon dont elle se déroule, c'est-à-dire de sa *cinétique*.

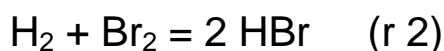
Dans tous les cas, le bilan ou les bilans ne donnent aucune indication sur le chemin suivi au cours de la transformation, le mécanisme réel de celle-ci. Pour écrire un bilan, on utilise habituellement le signe = .

Ce signe = signifie ici uniquement que la réaction est chimiquement équilibrée. Comme, d'ailleurs, le signe + employé dans les "équations chimiques", il n'a en aucun cas la signification mathématique habituelle.

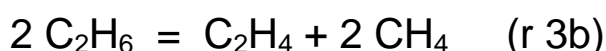
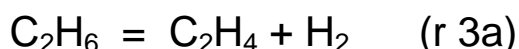
Nous avons gardé le terme de *bilans partiels*, consacré par l'usage, bien qu'il soit en réalité contradictoire, un bilan se devant d'être global. Le terme d'*équations stœchiométriques* serait plus correct;

Exemples

réaction admettant un bilan unique, synthèse d'HBr :



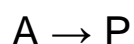
réaction admettant deux bilans, pyrolyse de l'éthane vers 800K :



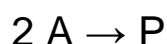
Il est donc clair que la notion de bilan n'est pas à retenir pour décrire la cinétique de la réaction.

Le *mécanisme* a pour but de décrire pas à pas le détail des transformations chimiques. Il est donc constitué par un ensemble de *réactions élémentaires* (ou considérées comme telles), chacune ayant son propre bilan et ses [coefficients stœchiométriques](#).

Ces derniers constituent alors la [molécularité](#) et représentent le nombre exact, au niveau microscopique, de chaque molécule réellement impliquée dans ces réactions élémentaires : il n'est plus question de les définir "à un coefficient de proportionnalité près". Par exemple, la réaction monomoléculaire :



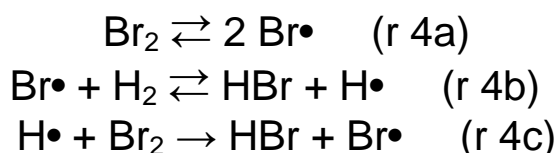
(P désignant un produit quelconque), a une cinétique totalement différente de la réaction bimoléculaire :



Pour écrire un mécanisme, on utilisera des flèches, indiquant le sens de la réaction élémentaire. Si celle-ci est réversible, c'est-à-dire qu'elle peut avoir lieu dans les deux sens, on l'indiquera par une flèche dans chaque sens.

Exemple de mécanisme, synthèse d'HBr :

le bilan [r 2](#) évoqué plus haut résulte en fait du mécanisme suivant :



qui est composé de trois réactions élémentaires, dont deux réversibles. D'un point de vue *microscopique*, on a bien la formation de deux radicaux à partir de Br₂, par exemple.

Ainsi, un mécanisme est constitué par un ensemble de réactions élémentaires se déroulant simultanément. En général, certaines [espèces](#) sont communes à ces réactions élémentaires, de sorte que celles-ci s'influencent mutuellement.

Simultanéité : une erreur très fréquente consiste à considérer que les divers processus constitutifs d'une réaction, comme de tout phénomène physique, auraient lieu les uns après les autres. C'est évidemment une absurdité. Ce qui est vrai, c'est qu'au cours du déroulement d'une réaction certains processus peuvent être rapides ou au contraire très lents, à un moment donné, mais cela peut s'inverser à un moment ultérieur. Il ne faut donc pas perdre de vue qu'ils sont toujours en action et peuvent à ce titre modifier complètement le comportement global.

Influence mutuelle : c'est ce qu'on désigne par le terme *couplage* et c'est évidemment une conséquence de la simultanéité. Ne pas prendre en compte la simultanéité, c'est donc s'interdire de voir le comportement réel.

Proposer et écrire un mécanisme, à partir de données expérimentales et des connaissances de la réactivité des différentes espèces, est la base de toute étude cinétique.

2. Espace de la réaction chimique

En mécanique, un point en mouvement est caractérisé par ses coordonnées spatiales et son vecteur vitesse à un instant donné., l'état d'un système réactionnel est caractérisé par le nombre de molécules de chaque espèce présente et sa vitesse d'évolution, à un instant donné et dans un élément de volume que nous supposons assez petit pour être considéré comme homogène.

Ainsi, dans cet élément de volume, une réaction chimique est décrite par le déplacement d'un point dans un espace à L dimensions (\mathbb{R}^L), L étant le nombre d'espèces présentes : réactifs, produits et intermédiaires. Les coordonnées de ce point à l'instant t sont le nombre N_i de molécules de chaque espèce présente. Nous verrons que le nombre Q de dimensions réellement nécessaires à la description de la réaction, que nous appellerons son *nombre de variables indépendantes*, toujours inférieur à L , n'est qu'exceptionnellement égal à un. C'est pourquoi il est important de situer d'emblée la réaction dans son espace multidimensionnel.

Toutefois, il est assez souvent possible en pratique de réduire le nombre de variables à 1 par certaines approximations, justifiées, portant sur les conditions expérimentales (par exemple en mettant certains réactifs en excès) ou sur les constantes de vitesse.

Il en découle que la notion de vitesse chimique est aussi multidimensionnelle, vectorielle, et ne peut être représentée par une grandeur scalaire que dans le cas particulier de réaction monovariante. Nous en donnerons donc d'abord une définition absolument générale, que nous préciserons au chapitre suivant dans le cas de la réaction élémentaire.

Dans cette première partie du cours, afin de nous concentrer sur ce qui est spécifique à la réaction chimique en tant que telle, nous nous placerons dans les hypothèses suivantes (H1) :

1. la réaction a lieu dans un *système fermé*, c'est-à-dire n'échangeant avec l'extérieur que de l'énergie (chaleur ou rayonnement).

2. ce système est *thermostaté*, de sorte que les paramètres liés à la température seront considérés comme constants au cours de la réaction.

3. il est *homogène*, c'est-à-dire que les concentrations ne dépendent pas des coordonnées spatiales et qu'il n'y a donc pas, macroscopiquement du moins, de phénomènes de transport (diffusion ou convection).

4. nous le supposons de plus *monophasique* et à *volume constant*.

Cette situation, très fréquente au niveau expérimental, peut se produire :

- en phase condensée (liquide ou solide)
- en phase gazeuse dans une enceinte rigide (variation de la pression P)
- en phase gazeuse à pression $P = \text{cte}$ dans le cas où $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$

2.1. Définition générale de la vitesse chimique

Nous préciserons l'expression de la vitesse au chapitre II pour les réactions élémentaires, et au chapitre IV pour les réactions composées. Nous ne donnerons ici qu'une définition très générale :

La vitesse chimique, pour une espèce donnée, est égale à la quantité de cette espèce transformée par unité de temps et par unité d'une grandeur extensive.

Dans le cadre de nos hypothèses (H1), nous verrons que la grandeur extensive à choisir est le volume, la vitesse chimique s'identifiant alors à la dérivée de la concentration par rapport au temps, mais cela pourrait être aussi bien une masse ou une surface, par exemple.

La vitesse chimique est ainsi une caractéristique de la réaction en tant que telle, à l'exclusion de tout autre phénomène.

Dans le cas, par exemple, d'une flamme alimentée par un flux continu de gaz, il y a bien une vitesse chimique, non nulle, bien que les concentrations soient *stationnaires*. La dérivée de l'espèce i a la forme générale :

$$dC_i/dt = \text{vitesse chimique} + \text{vitesse de transport}$$

le terme de vitesse chimique étant affecté du signe + s'il s'agit d'une production, ou – s'il s'agit d'une consommation. De même le terme de transport peut avoir un signe + ou – selon qu'il s'agit d'une alimentation ou d'un retrait.

Pour un mécanisme donné, comportant plusieurs réactions élémentaires et plusieurs espèces dont les variations des concentrations dépendent les unes des autres, l'évolution du système est décrite par *l'ensemble des vitesses de toutes les espèces*. Le nombre de *variables*, ou espèces, *indépendantes* dépend de la structure du mécanisme. Rien ne permet en effet de supposer à *a priori* que l'expression d'une seule vitesse suffise à décrire l'évolution du système.

Dans l'espace réactionnel, nous pouvons choisir comme coordonnées du point $M(t)$ représentatif de la réaction à l'instant t les concentrations C_i des différentes espèces. Partant d'une position M_0 , dont les coordonnées sont les concentrations initiales, ce point décrit une *trajectoire, tangente au vecteur vitesse instantanée* pour aboutir à l'état final M_∞ (Fig. I.1). Cette trajectoire dépend de la structure du mécanisme, des paramètres constants qu'il comporte et des concentrations initiales. Elle peut être représentée par *l'ensemble des courbes d'évolution temporelle des diverses concentrations*, ce que l'on appelle communément les courbes cinétiques.

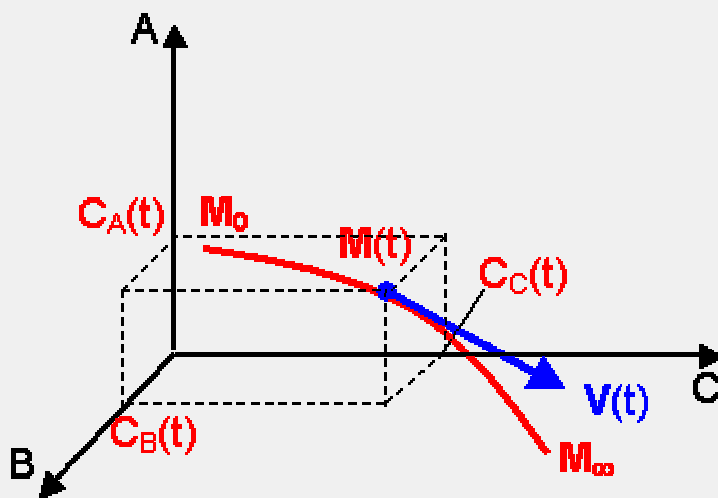


Fig. I.1 Espace de réaction.

Soit une réaction quelconque mettant en jeu les trois espèces A, B et C. Le point représentatif de la réaction, $M(t)$, se déplace sur la trajectoire, en rouge, de sa position initiale M_0 à sa position finale M_∞ . Ses coordonnées sont les concentrations C_A , C_B et C_C . Son vecteur vitesse $V(t)$ a également trois composantes.

Comme nous l'avons déjà évoqué, nous verrons (chapitre IV et suivants) que cet espace se réduit en réalité à une dimensionnalité inférieure à cause de l'existence de relations de dépendance linéaire entre certaines concentrations, les plus évidentes étant les relations de conservation des atomes et des charges électriques. Mais, le caractère multidimensionnel de la réaction chimique est fondamental. C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de le souligner d'emblée et de définir la vitesse chimique sous sa forme la plus générale.

Cependant, dans le cas particulier où *toutes* les concentrations (et leurs dérivées) sont reliées par une *relation linéaire*, la réaction devient *monovariante* (terme préférable à celui de stœchiométrie unique, rencontré quelquefois) :

- elle peut alors être décrite par un bilan chimique unique (pas de réactions parallèles)
- il n'y a pas d'accumulation d'intermédiaires réactionnels.

Toute *réaction élémentaire* est monovariante, mais la réciproque n'est pas vraie : une réaction monovariante n'est pas forcément une réaction élémentaire.

Le nombre de *variables indépendantes* et le nombre de *bilans* d'une réaction ne représentent pas du tout la même chose et sont en général différents. Ainsi, une réaction monovariante a obligatoirement un bilan unique, tandis qu'une réaction multivariante peut très bien résulter aussi en un bilan unique. C'est le cas, évident, d'une suite de réactions du type $A \rightarrow B \rightarrow \dots \rightarrow P$, dont le bilan s'écrit $A = P$. Les intermédiaires ne figurent pas dans le bilan mais leurs concentrations constituent les variables nécessaires à la description de la cinétique.

Dans le cas particulier où les intermédiaires réactionnels ne s'accumulent pas, ou, plus précisément, restent à des concentrations extrêmement faibles, tout se passe en pratique comme si le mécanisme se réduisait à l'équation de bilan, et le système devient monovariante. Il ne faut pas perdre de vue cependant que c'est au prix d'une approximation (l'AEQS, dont nous parlerons en détail au chapitre V).

2.2 Autonomie de la réaction chimique

Dans le cadre des hypothèses que nous avons posées, les concentrations de l'ensemble des espèces présentes (coordonnées du point M), définissent entièrement l'état du système réactionnel à l'instant t . Cet état est *seul responsable de son évolution future*. Cette simple application du principe de causalité, confirmée par l'*expérience*, se traduit (en tout état de cause !) par une particularité tout à fait générale des équations différentielles cinétiques : la variable indépendante *temps*, pourtant variable fondatrice de la cinétique, *n'y figure pas explicitement*. C'est ce qui fait dire que la réaction chimique est sa propre horloge. Il serait plus exact de dire qu'elle détermine sa propre échelle de temps.

Il s'agit là d'une caractéristique générale de ce que l'on appelle les systèmes dynamiques, valable sous des hypothèses en fait beaucoup moins restrictives que les nôtres. Le système d'équations différentielles décrivant un tel système est appelé un *flot autonome continu*. Dans notre cas, s'agissant des concentrations, il s'écrit donc sous la forme générale :

$$dC_i/dt = f(C_0, C_1, \dots) \quad i = 0 \text{ à } L \quad (1)$$

où f désigne une fonction continue des concentrations courantes, comportant des paramètres constants au cours du temps. Cette fonction sera précisée à partir des *lois de vitesse* des réactions élémentaires constitutives du mécanisme.

3. Méthodologie

Le cadre général étant posé, il nous reste maintenant à préciser les choses de façon à disposer des outils nécessaires pour traiter *quantitativement* un problème cinétique. La démarche à suivre pour cette première partie, dans le cadre des hypothèses [H1](#), rappelons-le, s'impose d'elle même :

Au **chapitre II**, nous précisons la notion de *réaction élémentaire* et nous établirons ses équations, et au **chapitre III** nous étudierons de façon détaillée les cinétiques des réactions élémentaires habituellement rencontrées. Nous y introduirons les premiers exercices de *simulation* avec le logiciel Sa.

Au **chapitre IV**, nous examinerons la structure générale des équations décrivant une *réaction composée*, un mécanisme. Nous effectuerons l'analyse détaillée de quelques mécanismes de base les plus fréquents au **chapitre V**, de façon non exhaustive évidemment.

Des exemples de *réactions chimiques et photochimiques réelles associées à des données expérimentales* seront traités au **chapitre VI**. Des exercices d'*ajustement* avec le logiciel Sa permettront de se familiariser avec le traitement numérique des données et d'en mesurer la richesse... et parfois la difficulté.

Au **chapitre VII**, nous passerons en revue quelques *techniques de mesures* utilisées en cinétique.

Une fois muni des outils nécessaires, peut-on esquisser une démarche générale pour aborder un problème cinétique ? Cela dépend un peu des objectifs que l'on souhaite atteindre, qui peuvent être, à différents niveaux de description :

- mesurer les vitesses de réaction
- rechercher les facteurs pouvant influencer cette vitesse : pression, température, composition, force ionique, etc. (utile en génie chimique)
- proposer un mécanisme réactionnel : les outils de la cinétique permettent de proposer un mécanisme. On pourra en fait facilement éliminer un mécanisme incompatible avec les données expérimentales. On ne pourra pas affirmer, par contre, que le mécanisme proposé est le bon : le mécanisme constitue un modèle qui permet de comprendre et d'expliquer certains faits observés, mais il s'avérera souvent incomplet et pourra être mis en défaut par une nouvelle expérience.

A ces objectifs, d'ordre expérimental, on peut en ajouter deux autres, de l'ordre de la compréhension et éventuellement de la prévision :

- "décortiquer" le mécanisme réactionnel pour essayer d'en comprendre les points clé, la richesse, souvent non intuitive
- étudier le *comportement* de la réaction dans des situations différentes.

Dans tous les cas, il est vraisemblable qu'un certain nombre d'allers-retours soient nécessaires :

- à partir de données expérimentales, un modèle est proposé
- la confrontation des données simulées aux données expérimentales permet d'accepter ou de rejeter le modèle
- s'il le modèle est rejeté, un nouveau doit être proposé
- s'il est accepté, la simulation peut permettre d'imaginer de nouvelles expériences pour le valider... ou le rejeter

et ainsi de suite.