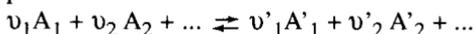


## Remarques sur la définition de la vitesse d'une réaction recommandée par l'I.U.P.A.C.\* [1]

par Marc PALMA  
Maître de Conférences à l'Université de Clermont II  
B.P. 45 - 63177 Aubière Cedex

### INTRODUCTION

Soit la réaction (1) dont le bilan est représenté par l'équation stœchiométrique



L'avancement  $\xi$  de la réaction est défini par

$$d\xi = -\frac{dn_{A_1}}{\nu_1} = -\frac{dn_{A_2}}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_{A'_1}}{\nu'_1} = \dots \quad (2)$$

$dn_{A_1}$  étant la variation de la quantité de l'espèce  $A_1$  pendant un intervalle de temps  $dt$ .

$V$  étant le volume du réacteur, supposé constant, l'I.U.P.A.C. recommande de définir la vitesse volumique d'une telle réaction par

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Cela conduit à poser les égalités suivantes :

$$v = -\frac{1}{\nu_1} \frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{d[A_2]}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_1} \frac{d[A'_1]}{dt} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{d[A'_2]}{dt} = \dots \quad (3)$$

\* I.U.C.P.A. en français (N.D.L.R.)

avec  $[A_i] = \frac{n_{A_i}}{V}$ . Cette recommandation a été largement suivie dans la plupart des ouvrages de cinétique chimique [2] à [9]. Si l'on peut choisir arbitrairement de représenter la vitesse de (1) par l'une quelconque des expressions

$$-\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\nu'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$$

il est incorrect du point de vue didactique et formel de donner a priori et sans restriction la définition (3).

Il est cependant vrai que cette série d'égalités reste exacte avec une bonne approximation dans la majorité des exemples envisagés dans l'enseignement. Le but de cet article est de préciser les conditions de validité de (3) sur deux exemples choisis volontairement très simples pour la clarté de l'exposé.

### RAPPEL DE L'ÉTUDE DES ÉQUATIONS CONSÉCUTIVES $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

On considère que les processus 1 et 2 sont élémentaires et qu'au temps  $t = 0$  :  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = [C]_0 = 0$

Les lois de la cinétique permettent d'écrire :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

et l'intégration du système ([2], [6], [7]) conduit à :

$$[A] = a e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = a \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

Si on trace sur un même graphe  $[A]$ ,  $[B]$  et  $[C]$  en fonction du temps, les courbes présentent les allures suivantes (figure 1)

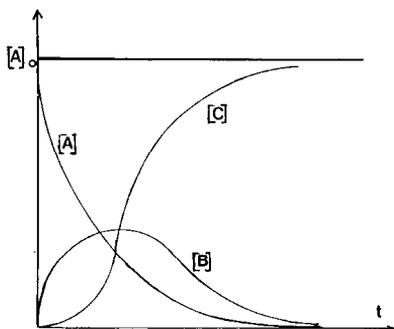


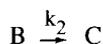
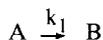
Figure 1

## ÉTUDE DE LA RÉACTION COMPLEXE $A = C$

### PROPOSITION DIRECTE

Soit la réaction complexe  $A = C$  (4)

Nous allons considérer que les réactions consécutives étudiées plus haut sont les deux actes élémentaires de la réaction (4). Le mécanisme est donc le suivant :



B étant considéré maintenant comme un intermédiaire réactionnel.

Écrivons le principe de la conservation de la matière à un instant  $t$  quelconque :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

La dérivée par rapport à  $t$  des deux membres donne :

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0$$

$$\text{ou} \quad -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} \quad (5)$$

donc dans le cas général

$$-\frac{d[A]}{dt} \neq \frac{d[C]}{dt}$$

La définition (3) ne s'applique pas à la réaction (4). Dans un exemple comme celui de la figure 1, où la concentration de B n'est pas négligeable, on dit qu'il y a accumulation de l'intermédiaire réactionnel. On ne peut donc pas appliquer à B la loi de l'état stationnaire, c. à d.

$$\frac{d[B]}{dt} \neq 0$$

En résumé, on voit que lorsqu'il y a accumulation du composé intermédiaire, c. à d. lorsque la condition de stationnarité n'est pas respectée, on peut représenter la vitesse de la réaction (4) par

$$-\frac{d[A]}{dt} \text{ ou } \frac{d[C]}{dt}$$

ces deux expressions ayant des valeurs différentes à chaque instant.

### PROPOSITION INVERSE

Soit une réaction de type (4)  $A = C$

Définissons la vitesse d'après [3]

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Ce qui entraîne d'après [5]

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

Donc, admettre la définition (3) de la vitesse revient à admettre que l'intermédiaire B vérifie la loi de stationnarité.

## REMARQUES SUR LE PROCESSUS D'ACCUMULATION

### 1. CAS DE LA RÉACTION COMPLEXE A = C

L'accumulation de l'intermédiaire réactionnel B va dépendre du rapport  $\alpha$  entre les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ . En effet, B apparaît au cours du premier acte élémentaire et disparaît au cours du second. Donc, si la formation de B est rapide et sa disparition lente,  $k_1 \gg k_2$  et il y a accumulation de l'intermédiaire dans le milieu réactionnel.

La figure 2 représente une variation possible de la concentration de B en fonction du temps pour différentes valeurs de  $\alpha$ .

Lorsque  $\alpha < 0,1$ ,  $[B] \approx 0$ .

On peut appliquer la loi de l'état stationnaire en cours de réaction, à l'exception d'un domaine transitoire de très courte durée en début de réaction où il n'est qu'approximatif. Un tel état est dit quasi-stationnaire.

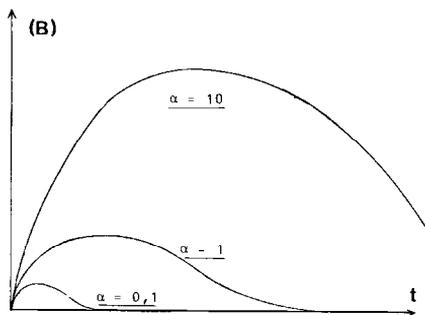


Figure 2

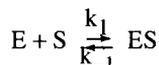
### 2. AUTRE EXEMPLE : CAS D'UNE ACCUMULATION DE CONCENTRATION CONSTANTE

Considérons une cinétique de type enzymatique :



Le substrat a en général une concentration initiale  $[S]_0$  grande devant celle de l'enzyme  $[E]_0$ . Rappelons que la théorie de MICHAELIS suppose le mécanisme intermédiaire suivant :

– formation d'un complexe intermédiaire Enzyme-Substrat selon l'équilibre :



– transformation du complexe en produit et régénération de l'enzyme selon



La figure 3 donne les concentrations de différentes espèces en fonction du temps. Ce schéma met en évidence 3 domaines :

I – Formation rapide du complexe Enzyme-Substrat avec simultanément, saturation de l'enzyme libre dont la concentration décroît de  $[E]_0$  à 0.

II – Concentration constante du complexe Enzyme-Substrat. Dès qu'une molécule de produit se forme, elle se sépare du site actif de l'enzyme et est immédiatement remplacée par une autre molécule de substrat. Le complexe Enzyme-Substrat peut être ici considéré comme un intermédiaire réactionnel de concentration constante mais non nulle.

III – La concentration du substrat étant inférieure à celle de l'enzyme, les sites actifs libérés restent inoccupés et (ES) décroît jusqu'à 0 alors que simultanément [E] croît de 0 à  $[E]_0$ .

L'équation de MICHAELIS

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{v_m[S]}{K_M + [S]}$$

montre que le domaine (II) correspond à une cinétique d'ordre zéro, c. à d. que  $\frac{d[P]}{dt}$  varie linéairement en fonction du temps.

Écrivons le principe de la conservation de la matière dans les domaines (I) et (III)

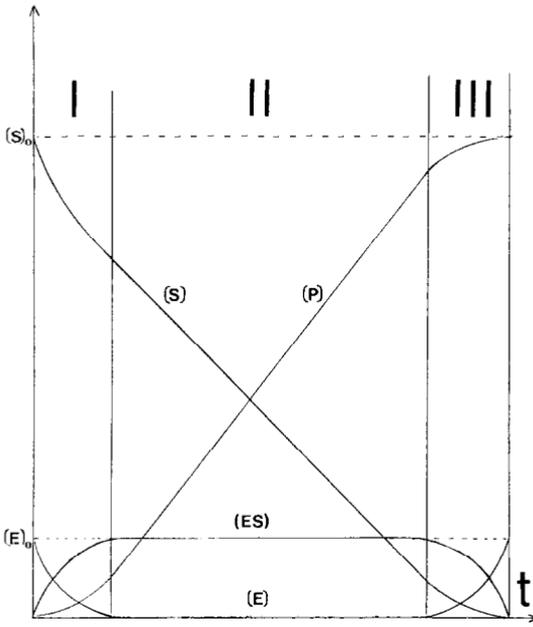


Figure 3

$$[E]_0 = [E] + [ES] \tag{7}$$

$$[S]_0 = [S] + [P] + [ES] \tag{8}$$

d'après (7): 
$$\frac{d[ES]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt}$$

et (8) 
$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} + \frac{d[ES]}{dt}$$

Écrivons maintenant le principe de la conservation dans (II) :

$$[S]_0 = [S] + [P] + [ES] \quad \text{avec} \quad [ES] = [E]_0 = \text{constante}$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

On voit dans cet exemple que la loi de l'état stationnaire s'applique dans le domaine (II) ainsi que la définition (3). Par contre, ni l'un ni

l'autre ne sont applicables dans les domaines (I) et (III). Là encore, il est cependant vrai que la durée des étapes (I) et (III) est en général petite devant celle de l'étape (II).

### CAS D'UNE RÉACTION COMPLEXE QUELCONQUE

Le traitement mathématique rigoureux de la généralisation des résultats précédents à une réaction complexe quelconque semble difficile voire impossible. Cependant, qu'elles soient à séquences ouvertes ou fermées, les réactions complexes peuvent toujours se décomposer en une série de réactions élémentaires, consécutives ou consécutives-parallèles, faisant intervenir un certain nombre d'intermédiaires  $I_1, I_2, \dots, I_j$ . Il est évident que l'accumulation non stationnaire d'un seul intermédiaire est suffisante pour que les vitesses d'apparition ou de disparition de deux espèces au moins de l'équation bilan soient différentes à un instant donné.

### CONCLUSION

Bien que l'on rencontre peu d'exemples dans l'enseignement classique où le principe de l'état stationnaire n'est pas vérifié, il est incorrect de poser les égalités (3) comme définition première de la vitesse. Il est indispensable pour un exposé plus rigoureux de la cinétique chimique de représenter arbitrairement la vitesse par l'une quelconque des expressions

$$-\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \text{ ou } \frac{1}{\nu'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$$

Après avoir énoncé le principe de l'état stationnaire, on pourra introduire alors la définition (3) en précisant qu'elle admet implicitement la stationnarité des processus intermédiaires de la réaction qu'elle décrit et qu'elle n'est utilisable que dans cette hypothèse. La vitesse d'une réaction traduisant l'évolution en fonction du temps d'un système qui peut être très éloigné de son état d'équilibre, on ne peut pas, en toute généralité, utiliser pour la définir l'avancement qui est une notion thermodynamique. En effet, l'avancement traduit le bilan de la matière échangée entre deux états d'équilibre infiniment voisins de la réaction.

Les mécanismes réels qui ont permis aux espèces de passer de l'état initial à l'état final sont totalement ignorés.

**La présentation a priori de la définition (3) dans les ouvrages destinés à l'enseignement et à la recherche peut conduire à des confusions regrettables.**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] I.U.P.A.C. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical quantities and units, page 35 (1969) - BUTTERWORTHS.
- [2] Chimie. Terminales C, D, E. Collection Blain-Faye-Martin - Édition Magnard.
- [3] Chimie Générale. Renée DIDIER. Classes Préparatoires aux grandes écoles scientifiques. Premier cycle universitaire I.U.T. Collection de Sciences Physiques Maurice RAVAILLE 5ème édition.
- [4] Éléments de Chimie-Physique-Structure de la Matière Cinétique Chimique. J. FICINI, N. LUMBROSO-BADER, J.C. DEPEZAY. 3ème édition Hermann Paris.
- [5] Exercices et Problèmes de Chimie Générale. G. WATELLE, J.C. NIEPCE. Collection U. Édition Armand Colin.
- [6] Problèmes de cinétique chimique. Maîtrise, grandes écoles, agrégation. J.C. DECHAUX, L. DELFOSSE, A. PERCHE. J.P. SAWERYSYN. Édition MASSON.
- [7] Cinétique Chimique. N. EMANUEL et D. KNORRE. Traduit du russe. Éditions MIR.
- [8] Physical Chemistry. W. J. MOORE 4 th edition. Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- [9] Contemporary Chemistry. J.E. HEARST, J.B. IFFT. W.H. Freeman editor San Francisco.