

Glossaire de cinétique chimique

Niveau 1er cycle des universités

Roger I. Ben-Aïm* *professeur* et Gérard Scacchi** *professeur*

Remarques liminaires

En sciences, la définition d'un terme dépend d'une conception logique de la discipline à laquelle il se rattache. Certains termes sont jugés "fondamentaux" et peuvent être définis à partir du vocabulaire courant. D'autres termes sont "secondaires" et se déduisent des précédents, soit par une opération mathématique traduisant une loi physique, soit par un enchaînement logique. Dans ce dernier cas, plusieurs enchaînements peuvent exister ; ils se traduisent alors par des définitions différentes, correspondant aux conceptions du rédacteur.

La rédaction d'un glossaire à destination des étudiants du premier cycle des universités est donc fortement liée à une pédagogie sous-jacente. Nous n'avons pu éviter ce caractère subjectif de notre travail ; plutôt que de le camoufler, nous l'avons, au contraire, mis en évidence en présentant les termes dans un ordre correspondant à notre conception pédagogique. Pour en faciliter la consultation, nous avons rédigé, ensuite, un index alphabétique.

Il paraît utile de définir le domaine scientifique couvert par le glossaire.

"La cinétique chimique traite de l'évolution dans le temps des systèmes dans lesquels s'effectuent des réactions chimiques".

Cette évolution peut être décrite :

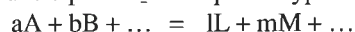
- a) soit par les propriétés macroscopiques qui sont exprimées en fonction du temps : c'est l'étude de la cinétique formelle,
- b) soit par les espèces chimiques qui se forment ou/et disparaissent successivement : c'est l'étude des mécanismes réactionnels.

La notion centrale de la cinétique chimique est celle de vitesse de réaction.

Elle vise à décrire la modification de la composition chimique du système au cours du temps.

Elle intervient aussi bien en cinétique formelle que dans les mécanismes réactionnels.

1 - **Réaction chimique** : cette notion correspond à la notion de base de la chimie et traduit à la fois la transformation de la matière et la conservation des éléments. On la représente par une équation chimique du type :



A, B, L, M, ... sont les symboles chimiques des espèces en présence (molécules, ions, atomes).

A, B, ... sont les réactifs et L, M, ... les produits,

a, b, l, m, ... sont des nombres appelés coefficients stœchiométriques.

2 - **Réactifs** : espèces chimiques qui subissent une réaction chimique.

3 - **Produits** : espèces chimiques formées par une réaction chimique.

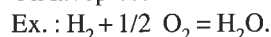
4 - **Espèces intermédiaires** : espèces chimiques qui apparaissent au cours d'une réaction et ont disparu lorsque la réaction est achevée.

5 - **Réaction (ou processus) élémentaire** : c'est une réaction chimique qui s'effectue sans qu'on puisse détecter d'autres

espèces chimiques que les réactifs et les produits. On la représente avec le signe \rightarrow Ex. : $H^+ + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\cdot}$.

6 - **Réaction globale** : c'est une réaction qui représente les réactifs et les produits mais non les espèces chimiques intermédiaires qui peuvent apparaître et disparaître au cours de la transformation.

On la représente avec le signe =.



7 - **Réaction isolée ou réaction simple** : réaction qui peut être représentée par une seule équation stœchiométrique et dont le déroulement est alors caractérisé par un seul paramètre appelé avancement de la réaction.

8 - **Réseau de réactions** : lorsque, dans un système, plusieurs réactions isolées, impliquant des espèces communes, ont lieu, elles forment un réseau.

9 - **Réaction directe** : réaction qui s'effectue dans le sens direct c'est-à-dire de gauche à droite.

10 - **Réaction inverse** : réaction qui s'effectue dans le sens inverse c'est-à-dire de droite à gauche.

*Université P. et M. Curie, Laboratoire de chimie générale, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.55.23. Fax : (1) 44.27.55.25.

**Institut National Polytechnique de Lorraine (ENSIC), Département de chimie physique des réactions, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy. Tél. : 83.17.50.83. Fax : 83.37.81.20

11 - **Réaction "inversible"** : une réaction est dite inversable si elle s'effectue dans le sens direct et dans le sens inverse. Le terme "inversible" devrait remplacer le terme "réversible", souvent utilisé, mais qui a une toute autre signification en thermodynamique.

12 - **Réaction "non inversable"** : une réaction est considérée comme non inversable si la réaction inverse est négligeable devant la réaction directe.

13 - **Quantité de matière** : la quantité de matière correspondant à un réactif ou un produit peut s'exprimer en kilogrammes (dans l'industrie) ou en moles (dans les laboratoires), ou dans leurs multiples ou sous-multiples.

Dans la suite nous l'exprimerons, de préférence, en moles dont le symbole est mol. On note alors : n_A, n_B, \dots pour les espèces A, B, ... ; à l'instant initial on note n_{A_0}, n_{B_0} .

14 - **Proportions stœchiométriques** : un mélange est stœchiométrique ou en proportions stœchiométriques si les quantités des réactifs sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques.

15 - **Réactif majoritaire** : un réactif est majoritaire si sa quantité est supérieure à celle correspondant au mélange stœchiométrique.

16 - **Réactif minoritaire** : un réactif est minoritaire si sa quantité est inférieure à celle correspondant au mélange stœchiométrique.

17 - **Système (ou réacteur)** : la réaction chimique s'effectue dans un système, c'est-à-dire un appareillage limité en volume. Le reste de l'univers est appelé "extérieur".

Le système (réacteur) est dit : "ouvert", s'il échange de la matière avec l'extérieur et "fermé", s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

18 - **Avancement de la réaction** : pour une réaction isolée, on peut définir différents types d'avancements. Les plus simples et les plus employés, pour un système fermé, sont les suivants : - l'avancement de De Donder ξ défini par :

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \dots = \frac{dn_L}{l} = \frac{dn_M}{m} = \dots = d\xi$$

ξ est exprimé en moles et $\xi = 0$ pour $t = 0$.

Donc, pour un réactif A : $n_A = n_{A_0} - a\xi$

et pour un produit L : $n_L = n_{L_0} + l\xi$

- le taux de conversion d'un réactif X : en général, on choisit le réactif minoritaire, c'est-à-dire celui qui arrive à épuisement le premier. Supposons que ce soit le réactif B. L'avancement $X = X_B$ est défini par : $n_B = n_{B_0} (1-X)$.

X est un nombre sans dimension.

Pour une réaction à stœchiométries multiples, on est amené à définir un avancement (soit ξ_j , soit X_j) pour chacune des j stœchiométries. L'avancement global est alors un "vecteur" à j composantes.

19 - **Vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit** : la vitesse est la notion centrale de la cinétique chimique. Nous en donnons une définition générale, valable pour tous les systèmes. Cette définition conduira, dans le cas

des systèmes fermés, à une expression très simple permettant la mesure de la vitesse.

La vitesse de consommation r_A d'un réactif A ou de formation r_L d'un produit L peut être définie comme la quantité (en kg ou mol) du corps considéré, détruite ou créée par unité de temps, quantité qui est généralement rapportée à une unité d'extensité dépendant du système considéré.

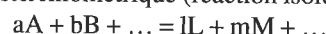
r_A et r_L sont donc des débits spécifiques de transformation chimique.

L'unité d'extensité dépend de la nature de la réaction.

- Pour une réaction homogène, le débit de transformation chimique est généralement rapporté à l'unité de volume de matière en cours de réaction. La vitesse s'exprime alors, par exemple, en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

- pour une réaction hétérogène (se déroulant à une interface), le débit est généralement rapporté à l'unité d'aire interfaciale. La vitesse s'exprime alors, par exemple, en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

20 - **Vitesse de réaction** : si la réaction est représentée par une seule équation stœchiométrique (réaction isolée) :



la loi des proportions définies implique que les différentes vitesses de consommation ou de formation sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques :

$$\frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \dots = \frac{r_L}{l} = \frac{r_M}{m} = \dots = r$$

Le facteur commun de proportionnalité est, par définition, la vitesse r de la réaction chimique. Contrairement aux vitesses $r_A, r_B, \dots, r_L, r_M, \dots$, la vitesse r n'est définie, comme les coefficients stœchiométriques, qu'à un coefficient multiplicatif près. Elle n'a de sens qu'après que l'on ait écrit l'équation stœchiométrique.

Si la transformation chimique globale ne peut être représentée qu'à l'aide de plusieurs équations stœchiométriques, il convient de définir autant de vitesses de réaction qu'il existe d'équations stœchiométriques.

Quel que soit le système, le bilan de matière pour un composé i quelconque s'écrit, pendant l'unité de temps :

$$\begin{aligned} (\text{quantité de } i \text{ accumulée}) &= (\text{quantité de } i \text{ entrant}) \\ &- (\text{quantité de } i \text{ sortant}) + (\text{quantité de } i \text{ produit}) \end{aligned}$$

Nous ne développerons cette relation que dans le cas simple du système fermé. Alors les quantités de i entrant et sortant du système sont nulles. Si l'on exprime les quantités de i mises en jeu à chaque instant par des débits molaires, alors :

$$(\text{débit molaire de production de } i) = (\text{débit molaire d'accumulation de } i)$$

Explicitons cette relation dans le cas du produit L :

Si le système est homogène, la vitesse r_L est la même en tous les points et le débit molaire de production de L est : $r_L V$ où V est le volume du système fermé (V n'est pas nécessairement constant dans le temps).

Si n_L représente le nombre de moles instantané de L, le débit

d'accumulation de L s'écrit : $\frac{dn_L}{dt}$

$$\text{D'où : } r_L = \frac{1}{V} \frac{dn_L}{dt}$$

On aurait, de la même façon, pour le réactif A

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

car le débit molaire de production de A est : $-r_A V$, alors que le débit molaire de consommation de A est $+r_A V$.

On notera que r_A et r_L sont toutes deux positives.

Si la réaction est représentée par une seule équation stœchiométrique, on obtient l'expression de la vitesse de réaction r (également positive).

$$r = -\frac{1}{a} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \dots = \frac{1}{l} \frac{1}{V} \frac{dn_L}{dt} = \dots$$

Les expressions précédentes r_L , r_A et r ne sont utilisables que dans le cas d'un système fermé. Ce sont les équations caractéristiques de ce type de système. Elles permettent la mesure de r_L , r_A et r mais ne peuvent constituer des définitions de la vitesse dans le cas général.

Si, de plus, le volume est constant au cours du temps, les expressions se simplifient en :

$$r_L = \frac{dc_L}{dt} \quad r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = \dots = \frac{1}{l} \frac{dc_L}{dt} = \dots$$

(c_i étant la molarité de i dans le système)

puisque $n_i = Vc_i$ si le système est homogène.

L'expression précédente de r est celle généralement utilisée pour exprimer la vitesse de réaction dans un système fermé évoluant à volume constant.

21 - **Vitesse courante r** : c'est la vitesse instantanée à un temps t quelconque pendant le déroulement de la réaction.

22 - **Vitesse initiale r_0** : c'est la vitesse au tout début de la réaction, c'est-à-dire à un moment où le milieu est pratiquement exempt des produits de réaction.

23 - **Loi de vitesse** : c'est la fonction mathématique qui relie la vitesse aux différents paramètres du milieu : concentrations, température, force ionique, constante diélectrique, etc. Cette fonction ne dépend que de la réaction et du milieu envisagés et est indépendante du type de réacteur utilisé pour la mettre en œuvre. On distingue la loi de vitesse initiale (vitesse r_0) et la loi de vitesse courante (vitesse r).

24 - **Ordres réactionnels** : une réaction est d'ordre α par rapport à un constituant si la vitesse est proportionnelle à la concentration de ce constituant élevée à la puissance α . On distingue ainsi les ordres initiaux α_0 , relatifs à la vitesse initiale r_0 et les ordres courants (ou encore "ordres au cours du temps") relatifs à la vitesse courante r .

L'ordre par rapport à un constituant est appelé ordre partiel.

La somme de tous les ordres partiels est appelée ordre global.

25 - **Constante de vitesse** : lorsqu'une réaction possède un ordre, la loi de vitesse s'écrit :

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

la constante de proportionnalité k s'appelle constante de vitesse, ou encore "vitesse spécifique". k ne dépend pas des concentrations C_A , C_B , ... au cours de l'évolution du système.

26 - **Loi d'Arrhenius** : Arrhenius a montré que, souvent, la constante de vitesse obéissait à la loi

$$k = A \exp(-E/RT),$$

appelée loi d'Arrhenius.

27 - **Facteur de fréquence (ou facteur préexponentiel)** : le coefficient A de la loi d'Arrhenius est appelé facteur de fréquence. A est considéré comme indépendant de la température.

28 - **Energie d'activation d'Arrhenius** : le coefficient E de la loi d'Arrhenius est appelé énergie d'activation. Il est considéré comme indépendant de la température.

29 - **Température d'activation** : le coefficient E/R de la loi d'Arrhenius est appelé température d'activation.

30 - **Représentation d'Arrhenius** : elle consiste à tracer, dans un système d'axes orthogonaux, le logarithme népérien d'une grandeur en fonction de l'inverse de la température absolue.

Ce mode de représentation découle de la loi d'Arrhenius : le logarithme de la constante de vitesse est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

31 - **Molécularité** : une étape élémentaire est uni-, bi- ou trimoléculaire selon qu'elle met en jeu, respectivement, 1, 2 ou 3 particules (molécules, ions, radicaux libres) réagissantes. Un processus élémentaire ne peut faire intervenir plus de 3 particules.

32 - **Temps de demi-réaction** : temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif minoritaire.

33 - **Temps de relaxation** : temps pendant lequel la concentration d'une espèce donnée chute à la fraction $\frac{1}{e}$ de sa valeur initiale.

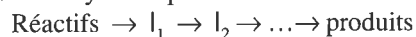
34 - **Centre actif** : entité chimique intermédiaire entre réactifs et produits, et à très courte durée de vie. Il s'agit souvent d'un atome, d'un radical ou d'un ion.

35 - **Couplage** : phénomène se produisant dans un réseau lorsque des réactions à stœchiométries indépendantes sont cependant reliées cinétiquement par l'intervention de centres actifs communs.

36 - **Mécanisme réactionnel** : ensemble des réactions élémentaires permettant de passer des réactifs aux produits. Il décrit, dans l'absolu, toutes les étapes chimiques d'une réaction globale. Il est parfois utilisé pour en désigner les principales étapes.

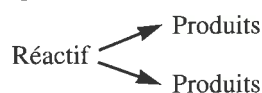
37 - **Schéma réactionnel** : c'est un mécanisme réactionnel simplifié qui représente principalement la filiation des espèces jugées importantes.

38 - **Réactions successives (ou consécutives ou en cascade)** : suite de réactions mettant en jeu une (ou des) espèces intermédiaires entre les réactifs et les produits. Elles sont représentées par le mécanisme symbolique :



I_1, I_2, \dots sont des espèces intermédiaires.

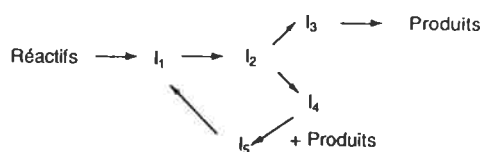
39 - **Réactions parallèles (ou simultanées ou compétitives)** : ensemble de réactions qui se produisent simultanément pour réaliser la transformation des réactifs en produits. Elles sont représentées par le mécanisme symbolique :



40 - **Séquence réactionnelle** : c'est un ensemble de réactions élémentaires que l'on décide de considérer globalement dans un mécanisme réactionnel.

41 - **Séquence ouverte** : c'est une séquence réactionnelle ne formant pas une chaîne fermée (cf. séquence fermée).

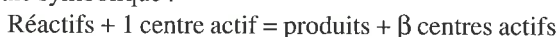
42 - **Séquence fermée** : c'est une séquence réactionnelle formant une chaîne fermée. Exemple :



La séquence I_1, I_2, I_3 est une séquence ouverte.

La séquence I_1, I_2, I_4, I_5, I_1 est une séquence fermée.

43 - **Réaction en chaîne** : mécanisme réactionnel comportant au moins une séquence fermée impliquant des centres actifs. Cependant, si l'ensemble des réactions élémentaires n'est pas connu, la séquence fermée est alors représentée par la réaction globale symbolique :



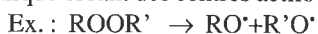
C'est alors une réaction globale qui s'effectue grâce à certains centres actifs qu'elle recrée.

44 - **Facteur de multiplication** : nombre de centres actifs créés par 1 seul centre actif lorsqu'une séquence fermée est effectuée. C'est aussi le facteur β figurant dans la représentation précédente.

45 - **Réaction en chaîne droite (ou de propagation de chaîne)** : réaction en chaîne dont le facteur de multiplication est égal à 1. Il n'y a pas de multiplication du nombre des centres actifs dans la séquence fermée.

46 - **Réaction en chaîne ramifiée (ou branchée)** : réaction en chaîne dont le facteur de multiplication est supérieur à 1. Il y a multiplication du nombre des centres actifs dans la séquence fermée. Par exemple, le processus : $O \cdot + H_2 \rightarrow OH \cdot + H \cdot$ crée deux centres actifs à partir d'un seul. Il constitue une étape de ramification dans la réaction de combustion de l'hydrogène.

47 - **Réaction d'amorçage (ou d'initiation) de chaîne** : réaction chimique créant des centres actifs à partir des réactifs.

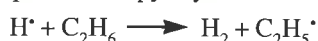


48 - **Réaction de terminaison (ou de rupture) de chaîne** : réaction chimique conduisant à la disparition de centres actifs pour former exclusivement des espèces stables.

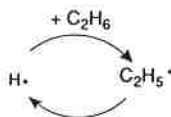


49 - **Propagation (dans une réaction en chaîne)** : ensemble des processus élémentaires formant la séquence fermée d'une réaction en chaîne (la réaction en chaîne comprend aussi les processus d'amorçage et de terminaison).

Par exemple, dans la pyrolyse de l'éthane, la séquence



est une réaction de propagation, représentée par le schéma :



Pour chaque séquence fermée, il se forme $H_2 + C_2H_4$.

50 - **Longueur de chaîne** : c'est le rapport de la vitesse d'une réaction en chaîne à la vitesse de la réaction d'amorçage.

C'est aussi le nombre de centres actifs créés, en moyenne, par un centre actif issu de la réaction d'amorçage.

51 - **Centres actifs porteurs de chaînes** : centres actifs intervenant dans la séquence de propagation ou de ramification.

52 - **Réaction par stades** : c'est une réaction en séquence ouverte faisant intervenir des espèces intermédiaires.

53 - **Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)** : cette approximation, due à Bodenstein, suppose que, pour un intermédiaire, la vitesse de formation est pratiquement égale à la vitesse de disparition. Elle est justifiée lorsque l'intermédiaire est très réactif.

54 - **Branchement dégénéré (ou ramification dégénérée)** : processus élémentaire, de type amorçage, conduisant à la création de centres actifs à partir d'un produit de la réaction (et non pas des réactifs). Il s'agit donc d'un amorçage secondaire, par opposition à l'amorçage primaire à partir des réactifs.

55 - **Inducteur (ou amorceur)** : composé, introduit dans un milieu réactionnel, dont le but est de fournir des centres actifs par un amorçage plus facile qu'à partir des réactifs. Il accélère la réaction en question mais au prix de sa disparition.

56 - **Catalyseur** : un catalyseur est un composé qui, introduit en petite quantité avec les réactifs, accélère fortement une réaction chimique et se retrouve pratiquement inchangé en fin de réaction.

57 - **Réaction catalytique** : réaction en séquence fermée où intervient un catalyseur ajouté.

58 - **Réaction autocatalytique (ou autoaccélérée)** : réaction qui produit son propre catalyseur.

59 - **Promoteur** : substance qui, ajoutée à un catalyseur, en augmente l'efficacité.

60 - **Période d'induction** : temps pendant lequel l'avancement d'une réaction reste en dessous de la limite expérimentale de détection.

61 - **Inhibition** : phénomène correspondant à la diminution de la vitesse d'une réaction due à la présence d'une substance (inhibiteur) ajoutée dans le milieu.

62 - **Auto-inhibition** : inhibition d'une réaction par un composé inhibiteur formé par la réaction elle-même.

63 - **Effet de paroi** : influence cinétique des parois du réacteur sur la vitesse de réaction. Cette influence peut être accélératrice ou inhibitrice.

64 - **Sites actifs** : groupes d'atomes, à la surface d'un solide ou d'une enzyme, responsable de l'activité catalytique.

65 - **Chemin réactionnel** : dans un processus élémentaire, ensemble des différentes positions des atomes lors du passage effectif des réactifs aux produits. Il correspond au chemin nécessitant le minimum d'énergie pour passer des réactifs aux produits.

66 - **État de transition (ou complexe activé)** : dans un processus élémentaire, configuration hypothétique, intermédiaire entre réactifs et produits, et qui correspond au maximum d'énergie potentielle le long du chemin réactionnel.

67 - **Coordonnée de réaction** : si, dans une réaction élémentaire, un seul paramètre définit le chemin réactionnel, on l'appelle coordonnée de réaction. C'est donc l'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel.

68 - **Courbe d'énergie potentielle** : courbe représentant, pour une réaction élémentaire, l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction.

69 - **Énergie d'activation** : dans une étape élémentaire, c'est - en première approximation - l'énergie standard de la réaction de formation du complexe activé à partir des réactifs. Cette grandeur est très voisine de l'énergie d'activation d'Arrhenius de ce processus.

70 - **Enthalpie d'activation** : dans une étape élémentaire, il s'agit - en première approximation - de l'enthalpie standard de la réaction de formation du complexe activé à partir des réactifs.

71 - **Entropie d'activation** : dans une étape élémentaire, il s'agit - en première approximation - de l'entropie standard de la réaction de formation du complexe activé à partir des réactifs. Cette grandeur est reliée au facteur préexponentiel d'Arrhenius du processus.

72 - **Barrière d'activation** : expression employée parfois pour désigner l'énergie d'activation d'un processus élémentaire exothermique.

Index alphabétique

(le numéro indique le paragraphe dans lequel figure la définition)

Activation (énergie d')	69	État de transition	66	(s) compétitive (s)	39
(enthalpie d')	70			(s) consécutives (s)	38
(température d')	29			directe	9
Amorceur	55	Facteur de fréquence	25	élémentaire	5
Approximation de l'état		de multiplication	44	(s) en cascade	38
quasi stationnaire (AEQS)	53	de préexponentiel	25	(s) en chaîne	43
Arrhénius (loi d')	26			globale	6
(représentation d')	30	Inducteur	55	inversible	11
Autocatalytique (réaction)	58	Induction (période d')	60	inverse	10
Autoinhibition	62	Inhibition	61	isolée	7
Avancement de de Donder	18			(s) parallèles	39
Avancement de la réaction	18	Loi de vitesse	23	par stades	52
		d'Arrhénius	26	(s) simultanées	39
		Longueur de chaîne	50	simple	7
Barrière d'activation	72			(s) successive(s)	38
Branchement dégénéré	54	Mécanisme réactionnel	36	Réseau (de réactions)	8
		Molécularité	31		
Centres actifs	34,51	Multiplication (facteur de)	44	Schéma réactionnel	37
Chaîne droite	45			Séquence fermée	42
ramifiée	46	Ordre réactionnel	24	ouverte	41
(réaction en)	43			réactionnelle	40
Chemin réactionnel	65	Période d'induction	60	Sites actifs	64
Complexe activé	66	Processus élémentaire	5	Stades (réaction par)	52
Constante de vitesse	25	Produits	3	Stœchiométriques (proportions)	14
Conversion (taux de)	18	Proportions stœchiométriques	14	Système	17
Coordonnée de réaction	67				
Couplage	35	Quantité de matière	13		
Courbe d'énergie potentielle	68			Taux de conversion	18
		Ramification dégénérée	54	Température d'activation	29
Demi-réaction	30	Réactif	2	Temps de demi-réaction	30
De Donder (avancement de)	18	Réactif majoritaire	15		
		minoritaire	16	Vitesse courante	21
Effet de paroi	63	Réacteur	17	de consommation	19
Énergie d'activation	69	Réaction autocatalytique	58	de formation	19
Enthalpie d'activation	70	catalytique	57	de réaction	20
Entropie d'activation	71	chimique	1	initiale	22
Espèce intermédiaire	4				