

# Equations différentielles et Cinétique chimique

En Cinétique, l'étude des vitesses lors des réactions conduit à des équations différentielles dont la plupart correspondent au programme de Mathématiques des classes de S.T.S chimistes. Les sujets traités en Chimie générale permettent ainsi d'illustrer le cours de Mathématiques et de montrer l'utilité d'une bonne maîtrise des outils mathématiques.

Cependant, les mêmes exercices sont souvent résolus de manière différente dans les deux disciplines. S'il est naturel que chaque professeur mette en évidence ce qui est utile à sa matière, il est préférable que les techniques de résolution ne soient pas trop différentes et qu'elles utilisent des outils correspondant aux programmes de Mathématiques actuellement enseignés dans le secondaire.

Après avoir rappelé le cadre théorique, ce document donne des exemples d'équations différentielles rencontrées en Cinétique, principalement à l'attention des étudiants et des nouveaux collègues de Mathématiques. Les collègues de Chimie qui connaissent parfaitement le sujet, trouveront peut-être utile de voir comment on peut rédiger les calculs en tenant compte de l'évolution des programmes de Mathématiques. En particulier pour les "équations à variables séparables".

## I. Les outils mathématiques.

### 1) Les équations différentielles linéaires à coefficients constants, du premier ou du second ordre.

Il s'agit des équations différentielles d'inconnue  $y$ , de la variable  $t$ , dérivables une ou 2 fois au moins, sur un intervalle  $I$  de  $\mathbb{R}$  :

$$a y'(t) + b y(t) = \varphi(t) \quad (E_1) \quad \text{et} \quad a y''(t) + b y'(t) + c y(t) = \varphi(t) \quad (E_2).$$

Où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des constantes réelles et  $\varphi$  une fonction continue sur  $I$ .

On appelle équations sans second membre ("ESSM"), les équations homogènes associées :

$$a y'(t) + b y(t) = 0 \quad (H_1) \quad \text{et} \quad a y''(t) + b y'(t) + c y(t) = 0 \quad (H_2).$$

Le théorème fondamental :

La solution générale d'une équation différentielle linéaire est la somme de la solution générale de son équation sans second membre et d'une solution particulière de cette équation :  $y = y_{ESSM} + y_p$

1) a) Résolution de l'équation homogène a  $y'(t) + b y(t) = 0$  ( $H_1$ ).

On remarque que si  $a = 0$ , les solutions de ( $H_1$ ) sont les fonctions constantes sur  $\mathbb{R}$ .

On démontre que si  $a \neq 0$ , les solutions de  $a y'(t) + b y(t) = 0$  ( $H_1$ ) sont les fonctions définies sur  $\mathbb{R}$  par  $y(t) = C e^{-\frac{b}{a}t}$  ; où C est une constante réelle dépendant d'une condition "initiale"  $y(t_0) = y_0$ .

**Ce résultat est démontré une bonne fois pour toutes.**

La méthode répandue qui utilise la fonction logarithme népérien,  $\ln$ , est à éviter car elle impose une discussion sur le signe de  $y$ .

Le adjectif "initiale" est employé pour dire que la condition est préalablement fixée. Ainsi  $t_0$  n'est pas nécessairement nul.

1) b) Résolution de l'équation homogène a  $y''(t) + b y'(t) + c y(t) = 0$  ( $H_2$ ).

On suppose que  $a$  et  $b$  sont différents de 0.

On démontre que la résolution de l'**équation caractéristique  $a r^2 + b r + c = 0$  (1)**, suffit à déterminer les solutions de ( $H_2$ ). On discute suivant le signe de son discriminant est  $\Delta = b^2 - 4ac$ .

\*Si  $\Delta > 0$ , (1) a 2 racines réelles distinctes  $r_1 = \frac{-b-\sqrt{\Delta}}{2a}$  et  $r_2 = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2a}$  :

La solution générale de ( $H_2$ ) est définie sur  $\mathbb{R}$  par :  $y(t) = A e^{r_1 t} + B e^{r_2 t}$ .

\*Si  $\Delta = 0$ , (1) a 1 racine réelle  $r = -\frac{b}{2a}$  :

La solution générale de ( $H_2$ ) est définie sur  $\mathbb{R}$  par :  $y(t) = (A + Bt)e^{-\frac{b}{2a}t}$ .

\*Si  $\Delta < 0$ , (1) a 2 racines complexes conjuguées  $r_1 = \frac{-b-i\sqrt{-\Delta}}{2a} = \alpha - i\beta$  et  $r_2 = \frac{-b+i\sqrt{-\Delta}}{2a} = \alpha + i\beta$  :

La solution générale de ( $H_2$ ) est définie sur  $\mathbb{R}$  par :  $y(t) = e^{\alpha t} (A \cos(\beta t) + B \sin(\beta t))$ .

Dans chaque cas, A et B sont 2 constantes réelles dépendant de 2 conditions initiales.

Comme pour le premier ordre, il n'y a pas lieu de justifier ces résultats.

1) c) Solution particulière d'une équation différentielle linéaire à coefficients constants.

On recherche une solution particulière  $y_p$  de  $a y'(t) + b y(t) = \varphi(t)$  ( $E_1$ ) ou de  $a y''(t) + b y'(t) + c y(t) = \varphi(t)$  ( $E_2$ ), de la même forme que la fonction  $\varphi$ .

Ce sera en général, une fonction polynôme, un sinus, un cosinus ou le produit de l'une de ces fonctions par une fonction exponentielle.

Partant de la forme générale de  $y_p$ , on pourra la déterminer précisément en exprimant que  $y_p$  est une solution de ( $E_1$ ) ou de ( $E_2$ ) sur  $\mathbb{R}$  ou sur l'intervalle  $I$ .

2) Les équations "à variables séparables".

Ce type d'équations différentielles ne figure pas au programme de Mathématiques du BTS Chimiste, en tant que tel.

Il est cependant possible de résoudre celles qui proviennent de la Cinétique, en détaillant le problème et en se limitant à des calculs de primitives.

Il s'agit des équations pouvant se mettre sous la forme  $g(y) \frac{dy}{dt} = f(t)$  (1)

où l'inconnue  $y$  est une fonction dérivable sur un intervalle  $I$  de  $\mathbb{R}$ , de variable  $t$ .  $f$  est une fonction continue sur  $I$  et  $g$  est une fonction continue sur  $y(I)$ .

*Contrairement aux équations linéaires, il n'y a pas de méthode générale pour résoudre ou "intégrer" l'équation (1).*

*C'est ici que l'on va rencontrer les plus grandes difficultés si on s'écarte des concepts étudiés et qu'on utilise un formalisme ou des savoir-faire qui ne sont plus d'actualité.*

2 a) Résolution de  $g(y) \frac{dy}{dt} = f(t)$  (1). Recherche de la solution  $y$  vérifiant la condition  $y(t_0) = y_0$ .

---

On cherche donc la solution de (1), définie sur un intervalle  $I$  qui vérifie  $y(t_0) = y_0$  ( $t_0 \in I$ ).

On a, pour tout  $t$  de  $I$  :  $g(y(t)) \frac{dy}{dt}(t) = f(t)$ , soit :  $g(y(t)) \cdot y'(t) = f(t)$ .

Si  $G$  est une primitive de  $g$  sur  $y(I)$  et  $F$  une primitive de  $f$  sur  $I$ , on a :  $G'(y(t)) \cdot y'(t) = F'(t)$  (2).

On reconnaît dans le membre de gauche de l'égalité (2), l'expression de la dérivée de la fonction composée "G O y" ( $G$  "rond"  $y$ ) qui est définie sur  $I$ , par  $(G \circ y)(t) = G(y(t))$ .

Pour résoudre (1), il suffit "d'intégrer" (2), "membre à membre", par rapport à la variable  $t$ . Ce qui revient à rechercher l'ensemble des primitives des fonctions correspondant à chacun des 2 membres ; on obtient :

$$\underline{G(y(t)) = F(t) + C}$$
 (3)

où C est une constante d'intégration que l'on détermine à l'aide de la condition initiale.  
 En effet :  $G(y(t_0)) = F(t_0) + C$  donc  $C = G(y_0) - F(t_0)$ .  
 On reporte ensuite la valeur de C dans (3).

Pour obtenir explicitement l'expression de y en fonction de t, il faut ensuite extraire y de l'équation (3). Ce qui est simple si on sait déterminer la fonction réciproque de G. C'est le cas lorsque G est la fonction inverse ou la fonction ln.

2 b) **Ce qu'il faut éviter d'écrire pour résoudre  $g(y) \frac{dy}{dt} = f(t)$  (1).**

---

i. (1) équivaut à  $g(y) dy = f(t) dt$  donc  $\int g(y) dy = \int f(t) dt$ .

Si nos étudiants connaissent en général la notation  $\frac{dy}{dt}$  pour désigner la dérivée de y par rapport à t, ils ignorent le plus souvent la signification de dy et de dt.  
 D'autre part, le symbole "somme" de l'intégrale qui est utilisé ici sans bornes, n'est plus introduit dans le secondaire.

ii. Pour essayer d'accélérer la résolution, il est commode de déterminer d'un seul coup la primitive qui vérifie la condition initiale  $y(t_0) = y_0$ , de la manière suivante.

Partant de  $G'(y(t)).y'(t) = F'(t)$  (2) et en intégrant chaque côté de l'égalité sur  $[t_0 ; t]$ , on est tenté d'écrire :

$$\int_{t_0}^t G'(y(t)).y'(t)dt = \int_{t_0}^t F'(t)dt .$$

Le problème posé par cette écriture vient du fait que la variable d'intégration est désignée par la même lettre que celle qui intervient dans la borne supérieure de l'intégrale. Ce qui est interdit en mathématiques à cause des intégrales fonctions de la borne supérieure.

On peut le résoudre en notant d'une autre manière la variable d'intégration, qui est dite "muette", ou en mettant un indice à la borne supérieure. On a alors :

$$\int_{t_0}^t G'(y(u)).y'(u)du = \int_{t_0}^t F'(u)du \quad \text{ou} \quad \int_{t_0}^{t_i} G'(y(t)).y'(t)dt = \int_{t_0}^{t_i} F'(t)dt$$

Sous cette forme le calcul est convenable du point de vue des mathématiques. Mais le respect nécessaire des conventions alourdit la rédaction.

- iii. L'abus d'écriture qui permet d'aller encore plus vite, consiste à cumuler les 2 techniques précédentes.

La solution de  $g(y) \frac{dy}{dt} = f(t)$  (1) vérifiant la condition  $y(t_0) = y_0$  est telle que :

$$\int_{y_0}^{y_i} g(y) dy = \int_{t_0}^t f(t) dt .$$

Cette méthode est plus rapide mais elle nécessite davantage de recul sur le cours d'intégration pour comprendre le sens des différentes écritures. Il faut aussi tenir compte du fait que le calcul des primitives représente déjà une difficulté pour une bonne partie de nos étudiants.

Il ne me semble donc pas souhaitable d'exposer cette méthode, au moins dans un premier temps.

## II. Quelques éléments du cours de Cinétique chimique.

### 1) Equation-bilan d'une réaction.

Dans un système siège d'une réaction unique, l'équation-bilan étant :  $\sum_i \nu_i B_i = 0$ .

$\nu_i$  est le *coefficient ou nombre stœchiométrique algébrique* du  $i^{\text{ème}}$  corps  $B_i$ .

Si  $B_i$  est un réactif,  $\nu_i$  est négatif ; si  $B_i$  est un produit de la réaction,  $\nu_i$  est positif.

Exemple :

Si on considère la réaction chimique qui se traduit par  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ , en écrivant cette équation-bilan sous la forme  $2NH_3 - N_2 - 3H_2 = 0$ , on obtient les nombres stœchiométriques suivants :

+2 pour l'ammoniac, -1 pour le diazote et -3 pour le dihydrogène.

### 2) Définition de la vitesse volumique d'une réaction pour un système fermé de composition uniforme.

Lorsque le volume d'un système est constant et si le mélange réactionnel est homogène, on montre que la *vitesse volumique de formation* d'un produit est égale à la dérivée temporelle de sa concentration :

$$v_{fB_i} = \frac{d[B_i]}{dt} .$$

La *vitesse volumique de disparition* d'un réactif est :  $v_{dB_i} = -\frac{d[B_i]}{dt}$  .

La *vitesse volumique de la réaction* est alors :  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt}$  ;  $\nu_i$  étant le nombre stœchiométrique de  $B_i$  .

### 3) Ordre d'une réaction.

Définition :

*Une réaction chimique maintenue à température constante admet un ordre si sa vitesse volumique s'exprime à l'aide d'une fonction monôme des concentrations des réactifs.*

Considérons par exemple, une réaction chimique d'équation :  $\alpha A + \beta B + \gamma C = \nu_1 P_1 + \nu_2 P_2 + \dots$

Si la vitesse volumique est :  $v = k [A]^p [B]^q [C]^r$  :

- la réaction a pour **ordres partiels**, respectivement par rapport aux réactifs A, B et C, les nombres rationnels p, q et r. Ils sont indépendants des nombres stœchiométriques.

- la somme  $p + q + r$  est l'**ordre global** de la réaction.

- la grandeur k est appelée **constante de vitesse de la réaction**. Elle est indépendante des concentrations et de la durée de la réaction. La loi semi-empirique d'Arrhenius montre que k ne dépend que de la nature des réactifs pris à température constante.

D'après ce qui a été dit précédemment, on en déduit que :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\nu_1} \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{1}{\nu_2} \frac{d[P_2]}{dt} = \dots = k [A]^p [B]^q [C]^r .$$

On peut alors déterminer la concentration à tout instant t d'un réactif ou d'un produit en résolvant l'une des équations différentielles précédentes et en tenant compte de la concentration initiale de ce corps.

### 4) Avancement volumique d'une réaction.

Soit la réaction d'équation-bilan  $\sum_i \nu_i B_i = 0$ .  $n_i$  étant la quantité de matière du corps  $B_i$  et  $\Delta n_i$  étant la

variation de cette quantité entre les instants t et t +  $\Delta t$ , on démontre que le rapport  $\frac{\Delta n_i}{\nu_i}$  ne dépend pas de  $B_i$ .

On l'appelle *variation d'avancement* de la réaction entre t et  $\Delta t$  et on le note  $\Delta \xi$ .

$\xi(t)$  est alors l'*avancement de la réaction* à l'instant t. En général, on prend  $\xi(0) = 0$ .

Dans le cas d'un système fermé, on a :

$$\Delta n_i = n_i(t) - n_i(0) = \nu_i \Delta \xi = \nu_i \xi, \text{ d'où } n_i(t) = \nu_i \xi + n_i(0)$$

Le volume  $V$  de la réaction étant constant, on a :  $[B_i]_t = \frac{n_i(t)}{V} = \frac{1}{V} (\nu_i \xi + n_i(0)) = \frac{\nu_i \xi}{V} + [B_i]_0$ .

On en déduit une autre expression de la vitesse volumique :  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \dot{\xi} = \frac{\dot{\xi}}{V}$ ,

en notant  $\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$  la dérivée temporelle de l'avancement.

Le quotient  $\frac{\xi}{V}$  est appelé *avancement volumique* de la réaction ; il est noté  $\xi_V$ .

On peut donc exprimer la concentration de tout corps  $B_i$  sous la forme :  $[B_i]_t = [B_i]_0 + \nu_i \xi_V$

La vitesse volumique est alors  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt} = \dot{\xi}_V$

### **III. Exemples de réactions d'ordre simple.**

On considère une réaction chimique faisant intervenir 2 réactifs A et B et se déroulant dans les conditions précisées dans le paragraphe précédent, d'équation-bilan  $\alpha A + \beta B = \nu_1 P_1 + \nu_2 P_2 + \dots$

Les concentrations des réactifs et des produits sont les suivantes :

	[A]	[B]	[P <sub>i</sub> ]
à l'instant initial t = 0	a	b	0
à instant t > 0	a - α ξ <sub>V</sub> (t)	b - β ξ <sub>V</sub> (t)	ν <sub>i</sub> ξ <sub>V</sub> (t)

Si la réaction admet un ordre et si l'on arrive à déterminer la concentration d'un réactif ou l'avancement volumique  $\xi_V$ , on peut calculer toutes les concentrations.

1) Réaction d'ordre 1 par rapport à A :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^1$

En posant  $y(t) = [A]_t$  pour la concentration du réactif A à l'instant t et  $y(0) = [A]_0 = a$  pour sa concentration initiale, la fonction y est la solution de l'équation différentielle (E) :  $-\frac{1}{\alpha} y'(t) = k y(t)$  qui vérifie la condition initiale  $x(0) = a$ .

(E) s'écrit :  $y'(t) + \alpha k y(t) = 0$

C'est une équation linéaire homogène du premier ordre qui a pour solution générale y définie sur  $]0 ; +\infty[$  par  $y(t) = C e^{-\alpha k t}$ .

La solution de (E) qui vérifie  $x(0) = a$  est telle que  $C e^0 = a$ , soit  $C = a$ .

La concentration de A est donc déterminée par :  $y(t) = a e^{-\alpha k t}$ .

2) Réaction d'ordre 2 par rapport à A :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$ .

La fonction y qui détermine la concentration de A est solution de l'équation *non linéaire* (E) :

$$-\frac{y'(t)}{y^2(t)} = \alpha k.$$

y étant une fonction définie sur  $]0 ; +\infty[$  qui ne s'annule pas sur  $]0 ; +\infty[$ .

On "intègre" (E) par le calcul des primitives de chaque membre :  $\frac{1}{y(t)} = \alpha k t + \lambda$  ;  $\lambda$  étant une constante réelle.

Sachant que  $y(0) = a$ , on a :  $\frac{1}{y(0)} = \lambda$  donc  $\lambda = \frac{1}{a}$ .

La solution cherchée est donc définie sur  $]0 ; +\infty[$  par :  $y(t) = \frac{1}{\alpha k t + \frac{1}{a}}$ .

3) Réaction d'ordre p par rapport à A (p entier,  $p \geq 2$ ) :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^p$ .

La fonction y qui détermine la concentration de A est solution de l'équation *non linéaire* (E) :  $-\frac{y'(t)}{y^p(t)} = \alpha k$ .

y étant une fonction définie sur  $]0 ; +\infty[$  qui ne s'annule pas sur  $]0 ; +\infty[$ .

(E) s'écrit aussi :  $y'(t) y^{-p}(t) = -\alpha k$

En intégrant (E), on obtient successivement :

$$\frac{1}{-p+1} y^{-p+1}(t) = -\alpha kt + \lambda$$

;  $\lambda$  étant une constante que l'on déterminera à l'aide la condition initiale  $y(0) = a$ .

$$\frac{1}{y^{p-1}(t)} = (p-1)(\alpha kt - \lambda)$$

$$y^{p-1}(t) = \frac{1}{(p-1)(\alpha kt - \lambda)}$$

La solution cherchée est donc définie sur  $[0 ; +\infty[$  par :  $y(t) = \frac{1}{\sqrt[p-1]{(p-1)(\alpha kt - \lambda)}}$ .

4) Réaction d'ordre 1 par rapport à A et à B :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = k [A] [B]$ .

A l'aide de l'avancement volumique, on peut écrire :  $v(t) = k (a - \alpha \xi_V(t)) (b - \beta \xi_V(t))$

On distingue alors 2 cas, suivant que les concentrations initiales des réactifs sont proportionnelles aux nombres stœchiométriques ou pas. Dans le premier cas, on dit que le *mélange initial* est *stœchiométrique*.

4.a) Cas d'un mélange initial stœchiométrique.

On a ici  $\frac{a}{\alpha} = \frac{b}{\beta}$ , d'où :  $\frac{a}{\alpha} - \xi_V(t) = \frac{b}{\beta} - \xi_V(t)$ , par suite :  $\frac{[A]_t}{\alpha} = \frac{[B]_t}{\beta}$ .

Le mélange est donc stœchiométrique à tout instant t.

On en déduit que :  $[B]_t = \beta \frac{[A]_t}{\alpha}$  ; d'où :  $v = k \frac{\beta}{\alpha} [A]^2$

On est ramené à une résolution semblable à celle d'une réaction d'ordre 2 par rapport à A. Il suffit de remplacer dans les calculs du deuxième exemple, k par  $k \frac{\beta}{\alpha}$ .

On obtient alors pour la concentration de A, la fonction y définie sur  $[0 ; +\infty[$  par :  $y(t) = \frac{1}{\beta kt + \frac{1}{a}}$ .

4.b) Cas d'un mélange initial quelconque. (On suppose que  $a < b$ )

Pour simplifier les calculs, on suppose que l'on a une réaction du type  $A + B \longrightarrow P$ . Ce qui veut dire que les nombres stœchiométriques sont - 1, - 1 et + 1 ou encore :  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$  et  $\nu_i = 1$ .

On pourra s'inspirer de ce cas particulier pour traiter le cas général, la méthode restant la même.

On a donc ici :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A] [B] = k (a - \xi_V) (b - \xi_V).$$

$$\text{Or } \frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a - \xi_V)}{dt} = -\dot{\xi}_V(t), \text{ d'où : } v = \dot{\xi}_V = k (a - \xi_V) (b - \xi_V).$$

Pour déterminer les concentrations, on est donc amené à résoudre l'équation (E) :

$$\frac{\dot{\xi}_V}{(a - \xi_V) (b - \xi_V)} = k.$$

Il faut remarquer que l'on a obligatoirement  $\xi_V$  (qui est ici la concentration du produit) strictement inférieur aux concentrations initiales des réactifs. Ce qui prouve que :  $a - \xi_V > 0$  et  $b - \xi_V > 0$ .

La résolution de (E) se fait en plusieurs étapes :

1. On commence par *décomposer la fraction*  $\frac{1}{(a - \xi_V) (b - \xi_V)}$  *en éléments simples.*

Ce qui revient à déterminer les constantes c et d telles que :

$$\frac{1}{(a - \xi_V) (b - \xi_V)} = \frac{c}{(a - \xi_V)} + \frac{d}{(b - \xi_V)}.$$

$$\text{On trouve } c = \frac{1}{b - a} \text{ et } d = -\frac{1}{b - a}$$

2. On utilise la décomposition précédente pour intégrer (E), en tenant compte de la condition initiale  $\xi_V(0) = 0$ .

$$(E) \text{ s'écrit : } \frac{1}{b - a} \left( \frac{\dot{\xi}_V}{(a - \xi_V)} - \frac{\dot{\xi}_V}{(b - \xi_V)} \right) = k \quad \text{donc} \quad \left( \frac{\dot{\xi}_V}{(a - \xi_V)} - \frac{\dot{\xi}_V}{(b - \xi_V)} \right) = k (b - a)$$

En intégrant, on obtient :  $-\ln(a - \xi_V(t)) + \ln(b - \xi_V(t)) = k(b - a)t + \lambda$

$$\text{d'où : } \ln\left(\frac{b - \xi_V(t)}{a - \xi_V(t)}\right) = k(b - a)t + \lambda \quad (1)$$

Comme  $\xi_V(0) = 0$ , on a  $\ln\frac{b}{a} = \lambda$ . En reportant dans (1), on obtient :

$$\ln\left(\frac{b - \xi_V(t)}{a - \xi_V(t)}\right) - \ln\frac{b}{a} = k(b - a)t \quad (2)$$

$$\text{On a donc la relation : } \ln\left(\frac{a(b - \xi_V(t))}{b(a - \xi_V(t))}\right) = k(b - a)t$$

3. Il faut maintenant obtenir l'expression de  $\xi_V(t)$  en fonction de  $t$  et des constantes  $a$ ,  $b$  et  $k$ .

On utilise la fonction exponentielle et on résout l'équation :

$$a(b - \xi_V(t)) = b(a - \xi_V(t)) e^{k(b-a)t}$$

$$b \xi_V(t) e^{k(b-a)t} - a \xi_V(t) = ab e^{k(b-a)t} - ab$$

$$\text{On a donc : } \xi_V(t) = ab \frac{e^{k(b-a)t} - 1}{b e^{k(b-a)t} - a} = [P]_t.$$

On en déduit les concentrations des 2 réactifs :

à tout instant  $t$  ( $t \geq 0$ ),

$$[A]_t = a - \xi_V(t) = a \left[ 1 - b \frac{e^{k(b-a)t} - 1}{b e^{k(b-a)t} - a} \right] \quad \text{et} \quad [B]_t = b - \xi_V(t) = b \left[ 1 - a \frac{e^{k(b-a)t} - 1}{b e^{k(b-a)t} - a} \right].$$

Remarque :

La relation (2) s'écrit aussi  $\ln\left(\frac{[B]_t}{[A]_t}\right) = k(b-a)t + \ln\frac{b}{a}$ .

On peut alors déterminer expérimentalement, la constante de vitesse de la réaction  $k$ , à l'aide d'un "ajustement affine" (ou "régression linéaire").

*Ce type de réaction est étudié dans les sujets de mathématiques du BTS Chimiste des sessions 1990, 1999 et 2004.*

*D'autres sujets étudient des réactions dont le traitement mathématique est très proche.*

#### **IV. Exemples de réactions composées.**

##### 1) Réactions opposées d'ordre 1.

Il s'agit des réactions pour lesquelles les réactifs sont encore présents à l'état final car la réaction est réversible.

On considère ici, une réaction du type  $A \xrightarrow{k_1} B$  de constante de vitesse  $k_1$ , d'ordre 1 par rapport à A, et la réaction opposée  $B \xrightarrow{k_2} A$  de constante de vitesse  $k_2$ , d'ordre 1 par rapport à B.

On appelle  $v_1$  et  $v_2$  les vitesses volumiques respectives des 2 réactions ; on a donc :  $v_1 = k_1 [A]^1$  et  $v_2 = k_2 [B]^1$ .

Le volume de la réaction étant constant, on a :

	[A]	[B]
à l'instant initial $t = 0$	a	b
à instant $t > 0$	$a - \xi_V(t)$	$b + \xi_V(t)$

La vitesse globale d'apparition ou de disparition de chacun des 2 corps est la somme des vitesses partielles

liées à chaque réaction, on a ainsi :  $\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2$  et  $\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2$

*On peut déterminer les concentrations de A et B de 2 manières différentes. La première méthode consiste à calculer d'abord, l'avancement volumique  $\xi_V$  de la réaction. La seconde méthode permet de trouver directement les 2 concentrations, en résolvant un **système différentiel**.*

Première méthode :

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2$$

$$\text{or } v_1 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = k_1[A] = k_1(a - \xi_V(t)) \quad \text{et} \quad v_2 = +\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = k_2[B] = k_2(b + \xi_V(t)) \quad \text{donc :}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1(a - \xi_V(t)) + k_2(b + \xi_V(t))$$

$$\frac{d(a - \xi_V(t))}{dt} = -\frac{d\xi_V(t)}{dt} = (k_1 + k_2)\xi_V(t) + k_2b - k_1a$$

$\xi_V$  est donc solution de l'équation linéaire du premier ordre :  $\frac{d\xi_V(t)}{dt} + (k_1 + k_2)\xi_V(t) = k_1a - k_2b$  (E)

La solution générale de l'équation sans second membre :  $\frac{d\xi_V(t)}{dt} + (k_1 + k_2)\xi_V(t) = 0$  est définie sur

$$[0 ; +\infty[ \text{ par : } \xi_{\text{ESSM}}(t) = C \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}.$$

On cherche une solution complète de l'équation complète (E) sous la forme d'une constante (par référence au second membre), en posant  $\xi_p(t) = \lambda$  :

$$\xi_p \text{ est solution de (E) si et seulement si : pour tout } t \geq 0, \frac{d\xi_p(t)}{dt} + (k_1 + k_2)\xi_p(t) = k_1a - k_2b,$$

$$\text{d'où : } (k_1 + k_2)\lambda = k_1a - k_2b \quad \text{et par suite : } \lambda = \frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2}$$

La solution générale de (E) est donc définie  $[0 ; +\infty[$  par :

$$\xi_V(t) = \xi_{\text{ESSM}}(t) + \xi_p(t) = C \cdot e^{-(k_1 + k_2)t} + \frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2}.$$

Sachant que l'avancement volumique est nul à l'instant  $t = 0$ , on a :  $\xi_V(0) = 0$ .

$$\text{D'où : } C = -\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2}$$

$$\text{On a alors : } \xi_V(t) = \frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right)$$

On en déduit alors les concentrations des 2 corps à l'aide de  $[A]_t = a - \xi_V(t)$  et  $[B]_t = b + \xi_V(t)$ .

Deuxième méthode :

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = -v_1 + v_2 = -k_1[A] + k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = v_1 - v_2 = k_1[B] - k_2[B]$$

En posant  $x = [A]$  et  $y = [B]$ , on a le système différentiel : 
$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = x' = -k_1x + k_2y \\ \frac{dy}{dt} = y' = k_1x - k_2y \end{cases}$$

A l'aide de la première équation, on a :  $y = \frac{1}{k_2}(x' + k_1x)$ . En dérivant :  $y' = \frac{1}{k_2}(x'' + k_1x')$ .

En multipliant par  $k_2$  et en reportant dans la seconde équation du système, on obtient :

$$k_2y' = x'' + k_1x' = k_2k_1x' - k_2(x' + k_1x).$$

D'où :  $x'' + (k_1 + k_2)x' = 0$  (E).

$x$  est donc solution d'une **équation linéaire homogène du second ordre**.

**Résolution de  $x'' + (k_1 + k_2)x' = 0$  (E) :**

L'équation caractéristique est  $r^2 + (k_1 + k_2)r = 0$ . Soit :  $r(r + (k_1 + k_2)) = 0$ .

Cette équation a 2 solutions réelles :  $r = 0$  ou  $r = -(k_1 + k_2)$ .

On en déduit que la solution générale de (E) est définie sur  $[0 ; +\infty[$  par :  $x(t) = C + D e^{-(k_1+k_2)t}$ .

On calcule ensuite la forme générale de  $y$  :

$$y(t) = \frac{1}{k_2}(x'(t) + k_1x(t)) = y = \frac{1}{k_2} \left( -D(k_1 + k_2)e^{-(k_1+k_2)t} + k_1(C + D e^{-(k_1+k_2)t}) \right).$$

On obtient :  $y(t) = -D e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1}{k_2}C$ .

On détermine ensuite les constantes  $C$  et  $D$  à l'aide des conditions initiales  $x(0) = a$  et  $y(0) = b$  :

On résout le système : (S)  $\begin{cases} C + D = a \\ -D + \frac{k_1}{k_2}C = b \end{cases}$ .

$$(S) \Leftrightarrow \begin{cases} k_2C + k_2D = k_2a \\ k_1C - k_2D = k_2b \end{cases} \cdot \text{D'où : } (k_2 + k_1)C = k_2(a + b) \text{ donc } C = \frac{k_2(a + b)}{k_2 + k_1}.$$

On en déduit :  $D = a - C = \frac{ak_1 - bk_2}{k_2 + k_1}$ .

On a alors :  $[A]_t = x(t) = \frac{k_2(a + b)}{k_2 + k_1} + \frac{ak_1 - bk_2}{k_2 + k_1} e^{-(k_1 + k_2)t}$  et  $[B]_t = y(t) = \frac{k_1(a + b)}{k_2 + k_1} - \frac{ak_1 - bk_2}{k_2 + k_1} e^{-(k_1 + k_2)t}$

## 2) Réactions successives d'ordre 1.

On se propose d'étudier le système de réactions successives suivant :  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ .

La première réaction est d'ordre 1 en A, a pour vitesse volumique  $v_1$  et pour constante de vitesse  $k_1$ .  
La seconde est d'ordre 1 en B, a pour vitesse volumique  $v_2$  et pour constante de vitesse  $k_2$ .

On a donc :  $v_1 = k_1 [A]^1$  et  $v_2 = k_2 [B]^1$

On appelle x, y et z les concentrations respectives des corps A, B et C.

A l'instant  $t = 0$ , on a les concentrations initiales :  $x(0) = a$ ,  $y(0) = 0$  et  $z(0) = 0$ .

On a pour A :  $v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^1$ . Donc :  $\frac{dx}{dt} = -k_1x$  (1).

B intervenant dans les 2 équations, on a :  $\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_2 = v_1 - v_2 = k_1x - k_2y$

Donc :  $\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y$  (2).

Pour C :  $v_2 = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]^1$  Donc :  $\frac{dz}{dt} = k_2y$  (3).

Les fonctions  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont donc solutions sur  $[0 ; +\infty[$  du système (S) :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -k_1 x & (1) \\ \frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y & (2) \\ \frac{dz}{dt} = k_2 y & (3) \end{cases}$$

a) On commence par résoudre l'équation différentielle linéaire homogène du premier ordre

$$x' + k_1 x = 0 \quad (1) :$$

La solution générale de (1) est définie sur  $[0 ; +\infty[$  par :  $x(t) = K e^{-k_1 t}$ .  
La solution de (1) qui vérifie la condition  $x(0) = a$  est telle que  $K = a$ .

On a donc  $[A]_t = x(t) = a e^{-k_1 t}$

b) En reportant l'expression de  $x$  dans l'équation (2), on voit que les solutions  $y$  du système (s) vérifient l'équation **différentielle linéaire du premier ordre** :  $y' + k_2 y = a k_1 e^{-k_1 t}$  (4).

L'équation homogène associée à (4) a pour solution générale la fonction définie sur  $[0 ; +\infty[$  par :  
 $y(t) = D e^{-k_2 t}$ .

On cherche une solution particulière de (4) définie par :  $y_p(t) = E e^{-k_1 t}$ .  
 $y_p$  est solution de (4) si et seulement si : pour tout  $t \geq 0$ ,  $y_p' + k_2 y_p = a k_1 e^{-k_1 t}$   
On obtient :  $k_2 E e^{-k_1 t} = a k_1 e^{-k_1 t}$ . Donc  $E = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}$

(4) a donc pour solution générale la fonction définie sur  $[0 ; +\infty[$  par :  $y(t) = D e^{-k_2 t} + \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$ .

$$y(0) = 0 \Leftrightarrow D = -\frac{k_1 a}{k_2 - k_1}$$

On a donc :  $[B]_t = y(t) = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$

c) Sachant que pour tout  $t \geq 0$ , on a :  $x'(t) + y'(t) + z'(t) = 0$ , on en déduit, à l'aide des conditions initiales, que la

solution  $z$  du système (S) vérifie :  $x(t) + y(t) + z(t) = a$ .

On a alors :  $[C]_t = z(t) = a - x(t) - y(t) = a \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$

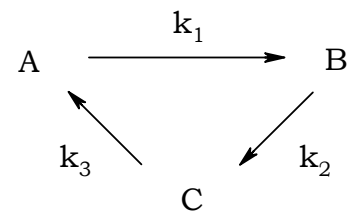
Ce type de réaction est étudié dans les sujets de mathématiques du BTS Chimiste des sessions 2000 et 2005.

D'autres sujets étudient des réactions dont le traitement mathématique est très proche.

### 3) Système fermé de réactions d'ordre 1.

On s'intéresse à l'étude cinétique d'un système fermé de réactions d'ordre 1 du type :

( $k_1, k_2$  et  $k_3$  étant les constantes de vitesse des réactions)



L'étude des vitesses volumiques conduit au système (S) :

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + k_3 [C] \\ \frac{d[B]}{dt} = -k_2 [B] + k_1 [A] \\ \frac{d[C]}{dt} = -k_3 [C] + k_2 [B] \end{cases}$$

On a les conditions initiales :  $[A](0) = a$  et  $[B](0) = [C](0) = 0$ .

En notant  $x, y$  et  $z$  les concentrations respectives des corps A, B et C, (S) s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_3 z & (1) \\ \frac{dy}{dt} = -k_2 y + k_1 x & (2) \\ \frac{dz}{dt} = -k_3 z + k_2 y & (3) \end{cases}$$

a) En additionnant membre à membre les 3 équations du système, on obtient :  $\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0$ .

A l'aide des conditions initiales, on en déduit que : pour tout  $t \geq 0$ ,  $x(t) + y(t) + z(t) = a$  ; d'où :

$$z(t) = a - x(t) - y(t) \quad (4).$$

De (2), on tire :  $x = \frac{1}{k_1} (y' + k_2 y)$  puis en dérivant,  $x' = \frac{1}{k_1} (y'' + k_2 y')$  (5).

En reportant dans (1) les expressions de z et de x obtenues dans (4) et (5), on obtient :

$$\frac{1}{k_1}(y'' + k_2 y') = -(y' + k_2 y) + k_3 \left( a - \frac{1}{k_1}(y' + k_2 y) - y \right).$$

Soit :  $y'' + (k_1 + k_2 + k_3)y' + (k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1)y = k_3 k_1 a$  (E).

---

y donc solution de l'équation différentielle (E) qui est **linéaire du second ordre**.

b) Résolution de l'équation sans second membre associée à (E),  $y'' + (k_1 + k_2 + k_3)y' + (k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1)y = 0$  :

Son équation caractéristique est :  $r^2 + (k_1 + k_2 + k_3)r + (k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1) = 0$ .

Le discriminant est  $\Delta = (k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4(k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1)$ .

En fonction du signe de  $\Delta$  donc des valeurs des 3 constantes de vitesse, on obtiendra une solution générale  $y_{\text{ESSM}}$  qui a l'une des 3 formes indiquées dans le paragraphe I 1) b) de la page 2. Cette solution générale fait intervenir 2 constantes qui seront déterminées à la fin, à l'aide des conditions initiales.

c) On cherchera ensuite une solution particulière  $y_p$  de (E) sous la forme d'une fonction constante puisque le second membre de (E) est constant. On pose donc  $y_p(t) = \lambda$ .

$y_p$  est solution de (E) si et seulement si : pour tout  $t \geq 0$ ,  $y_p'' + (k_1 + k_2 + k_3)y_p' + (k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1)y_p = k_3 k_1 a$ .

D'où :  $(k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1)\lambda = k_3 k_1 a$  donc  $\lambda = \frac{k_3 k_1 a}{k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1}$

On obtient alors la solution générale de (E) :  $y = y_{\text{ESSM}} + \frac{k_3 k_1 a}{k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1}$ .

On en déduit ensuite les solutions x et z du système (S), à l'aide des relations (4) et (5).

On détermine enfin les 2 constantes qui interviennent dans  $y_{\text{ESSM}}$ , en utilisant les conditions initiales.

On obtient ainsi les concentrations des 3 corps, à tout instant  $t \geq 0$ .

*Ce type de réaction a été étudié dans le sujet de mathématiques du BTS Chimiste de la session 2006. D'autres sujets étudient des réactions dont le traitement mathématique est assez proche.*