

Chapitre 12 : Mécanismes réactionnels

https://colab.research.google.com/drive/1EMMp6_g8ZVAFIT4v47IBC51I0b92Q8gm#scrollTo=IN0hG0PP7yoG

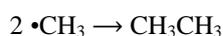
- **Acte élémentaire**
Réaction en une seule étape pour laquelle l'équation-bilan traduit exactement les modifications de structures se produisant à l'échelle microscopique pendant la transformation chimique.
- **Mécanisme réactionnel**
Ensemble des actes élémentaires responsables de la transformation chimique macroscopique.
- **Intermédiaire réactionnel (IR)**
Entité intervenant dans le mécanisme réactionnel sans être ni un réactif, ni un produit, ni un catalyseur. Il n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan. La durée de vie d'un IR est courte mais il peut être isolé et caractérisé.
- **Molécularité d'un acte élémentaire**
Nombre de particules de réactifs participant à un acte élémentaire
- **Loi de Van't Hoff**
Un acte élémentaire admet toujours un ordre. L'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son coefficient stoechiométrique. L'ordre global d'un acte élémentaire est égal à la molécularité de l'acte élémentaire.

I. Mécanismes par stade et par chaîne

1. Mécanisme par stade (ou à séquence ouverte)

Au cours d'un mécanisme par stades (ou à séquence ouverte), un IR est formé dans une étape et consommé dans une autre étape sans être régénéré.

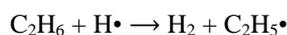
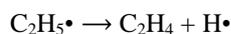
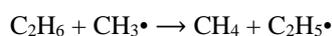
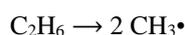
Exemple : Pyrolyse du peroxyde de tert-butyle : $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3 = \text{CH}_3\text{CH}_3 + 2 \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$



2. Mécanismes en chaîne (ou à séquence fermée)

Les réactions en séquence fermée correspondent à une série d'actes élémentaires au cours desquelles un IR formé dans un acte élémentaire peut être régénéré à l'issue d'un acte ultérieure du processus et entrer de nouveau en réaction.

Exemple : Conversion de l'éthane en éthène : $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$



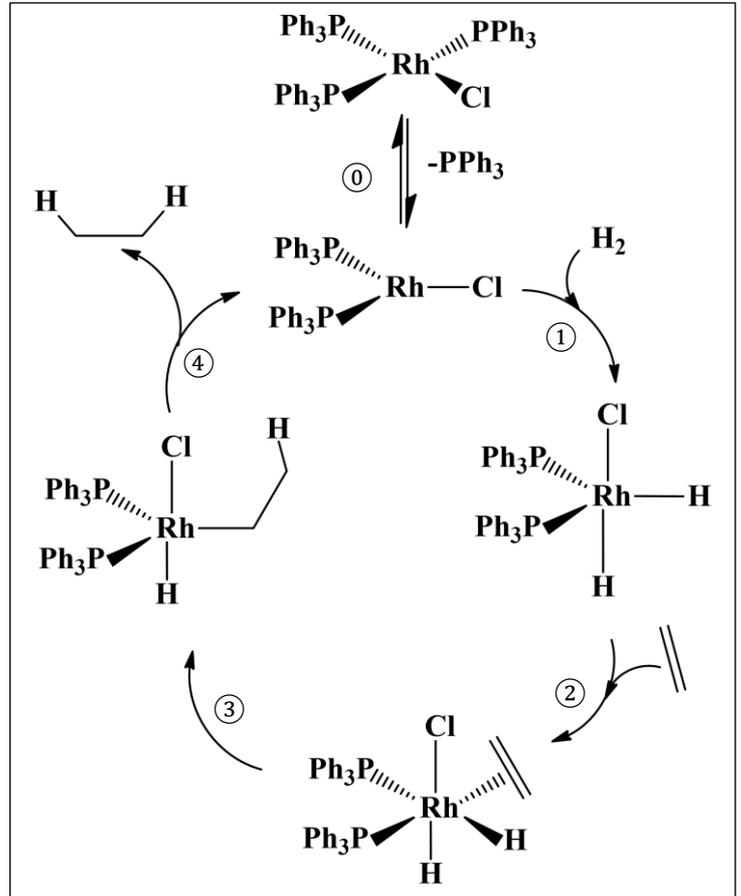
II. Modélisation d'une transformation catalysée : cycle catalytique

L'écriture du mécanisme d'une réaction catalysée sous forme de cycle catalytique représente la succession des actes élémentaires que subit le catalyseur lors de la réaction chimique. Cette succession forme bien un cycle car le catalyseur est régénéré à l'issue de cette séquence réactionnelle.

Exemple : Hydrogénation des alcènes selon le cycle de Wilkinson

Catalyseur :

Précurseur de catalyseur :



Equations des actes élémentaires :

Equation de la réaction :

II. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

1. Modélisation microscopique d'une transformation par deux actes élémentaires successifs

Analyse cinétique du système : $A \rightarrow B \rightarrow C$

- Système d'équations différentielles
- Tracer de l'évolution des concentrations par résolution numérique à l'aide de la fonction *odeint*

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import odeint

#constantes cinétiques
k1=1 #min-1
k2=10 #min-1

#conditions initiales
CA0=0.10 #mol/L
CB0=0 #mol/L
CC0=0 #mol/L
C0=[CA0,CB0,CC0]

#création d'une abscisse de temps
t0=0
tmax=3
N=10000
t=np.linspace(t0,tmax,N)

#utilisation de la fonction odeint pour résoudre le système
#d'équations différentielles
#création d'une fonction "derive" avec en entrée les concentrations
#de [A], [B] et [C] (sous forme de liste), et le temps, et en sortie
#l'expression des dérivées premières temporelles de [A], [B] et [C]
def derive(C,t):
    CA=C[0]
    CB=C[1]
    CC=C[2]
    return np.array([
        -k1*CA,
        k1*CA-k2*CB,
        k2*CB
    ])

#la fonction odeint a pour entrée (dans l'ordre) la fonction "derive"
#donnant les dérivés premières temporelles de [A], [B] et [C],
#les concentrations initiales (sous forme de liste), et le temps

resultat = odeint(
    derive, C0, t
)

#en sortie le résultat est une matrice contenant en colonne 1,
#les valeurs de [A], en colonne 2, celles de [B] et en colonne 3, celles de [C]
CA = resultat[:,0]
CB = resultat[:,1]
CC = resultat[:,2]

#Tracés de [A], [B] et [C] en fonction du temps
plt.plot(t,CA,'k',label="$C_A(t)$")
plt.plot(t,CB,'r',label="$C_B(t)$")
plt.plot(t,CC,'b',label="$C_C(t)$")
plt.xlabel("t(min)",fontsize=14)
plt.ylabel("Concentration (mol/L)",fontsize=14)
plt.title("$k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 10 \text{ min}^{-1}$",fontsize=14)
plt.legend()

plt.grid()
plt.show()
```

- Tracer de l'évolution des concentrations par résolution numérique à l'aide de la méthode d'Euler

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import odeint

#constantes cinétiques
k1=1 #min-1
k2=10 #min-1

#conditions initiales
CA0=0.10 #mol/L
CB0=0 #mol/L
CC0=0 #mol/L

#Détermination de A(t) et B(t) par la méthode d'Euler
#créations de listes accueillant le temps et les concentrations de A, B et C
#à chaque instant
t=[0]
CA=[CA0]
CB=[CB0]
CC=[CC0]

#paramètres d'intégration par la méthode d'Euler : pas et nombre de points
h=0.001 #pas
duree = 3 #min
N=duree/h #nombre de points

#boucle pour stocker dans les listes les N valeurs de temps, de [A], [B] et [C]
i=1
while i<=N and CA[-1]>=0:
    A=CA[-1]
    B=CB[-1]
    C=CC[-1]
    t.append(i*h)

    CA.append(
    )

    CB.append(
    )

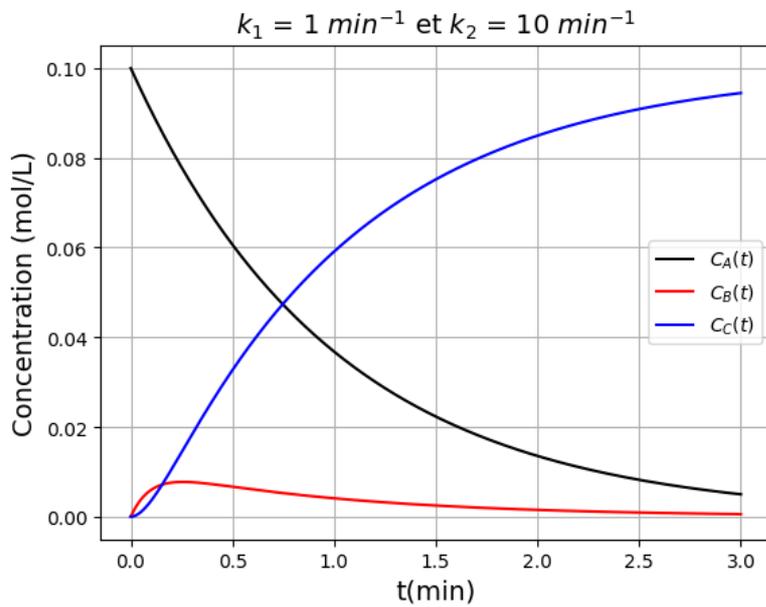
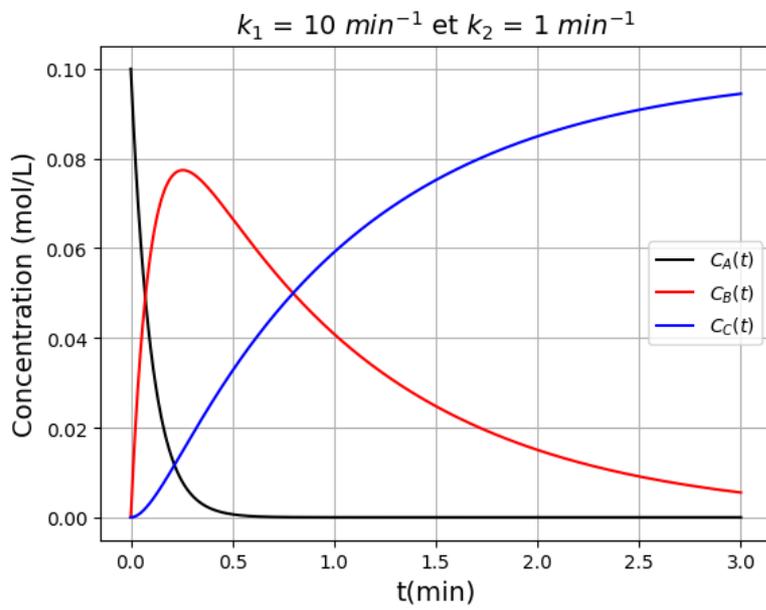
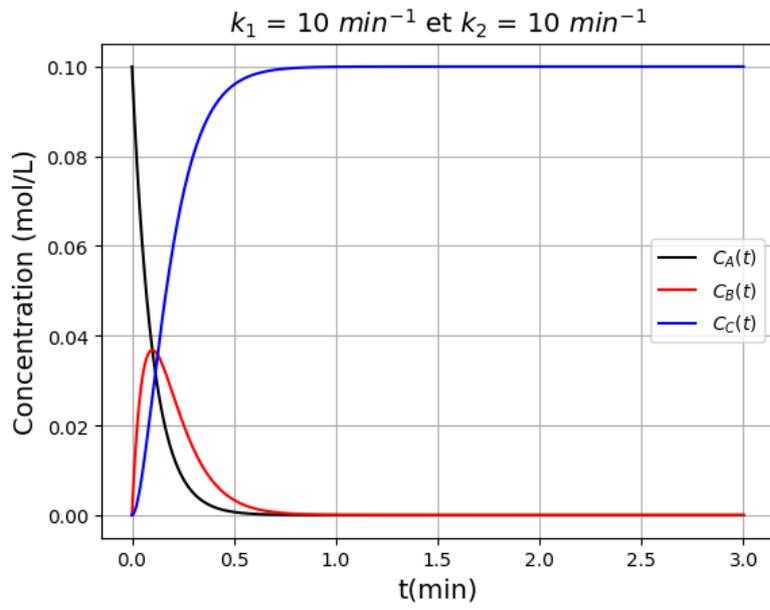
    CC.append(
    )

    i=i+1

#Tracés de [A], [B] et [C] en fonction du temps
plt.plot(t,CA,'k',label="$C_A(t)$")
plt.plot(t,CB,'r',label="$C_B(t)$")
plt.plot(t,CC,'b',label="$C_C(t)$")
plt.xlabel("t(min)",fontsize=14)
plt.ylabel("Concentration (mol/L)",fontsize=14)
plt.title("$k_1$ = 1 $min^{-1}$ et $k_2$ = 10 $min^{-1}$",fontsize=14)
plt.legend()

plt.grid()
plt.show()

```



2. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Si B est un IR dans la réaction $A \rightarrow C$, et si B se forme difficilement et disparaît facilement d'un point de vue cinétique, alors très rapidement après le début de la réaction (voir sur le graphique, le domaine de validité de l'AEQS) :

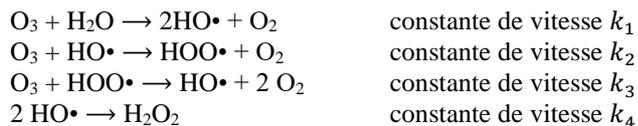
$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0$$

et sa concentration stationnaire $[B]_{stat}$ est faible.

3. Application au traitement cinétique d'un mécanisme : exemple de la décomposition de l'ozone

- **Bilan :** $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

- **Mécanisme :**

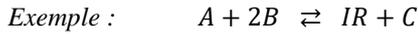


- **Détermination de la vitesse v de la réaction**

III. Traitement cinétique d'un mécanisme

1. Outils

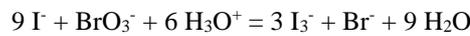
- **Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)**
- **Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ECD)**
Si un acte élémentaire est beaucoup plus lent que les autres, on l'appelle étape cinétiquement déterminante, il impose sa vitesse à la réaction : $v = v_{ECD}$
- **Approximation du pré-équilibre rapide (AER)**
Un équilibre rapide se caractérise par deux actes élémentaires de sens opposés se produisant à la même vitesse.



Lorsqu'un intermédiaire réactionnel est impliqué dans un équilibre rapide, on peut écrire que : $v_1 = v_{-1}$

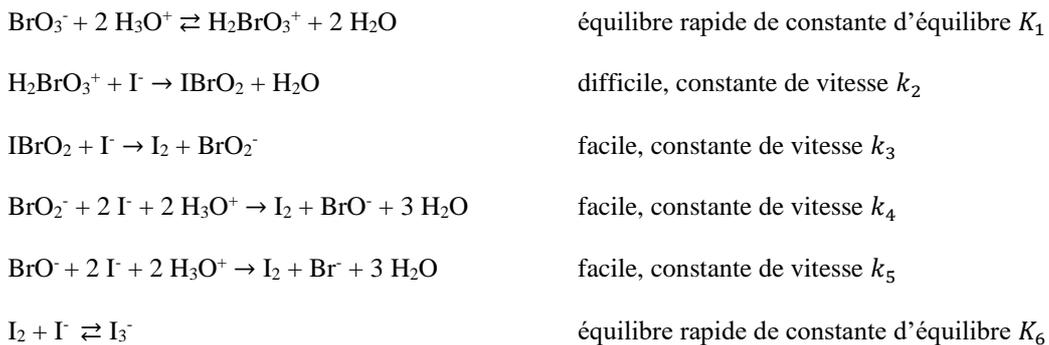
2. Exemple

Les ions iodure I^- sont oxydés par les ions bromate BrO_3^- en milieu aqueux acide suivant l'équation-bilan :



On obtient expérimentalement la loi de vitesse : $v = k[H_3O^+]^2[BrO_3^-][I^-]$

Le mécanisme réactionnel envisagé est le suivant :



1. Peut-on appliquer l'AEQS à $H_2BrO_3^+$ et $IBrO_2$? Justifier.
2. Retrouver la loi de vitesse et donner l'expression de k .

V. Sélectivité d'une transformation modélisée par deux réactions : contrôle thermodynamique et contrôle cinétique

Analyse cinétique du système (cas de réactions renversables uniquement) :



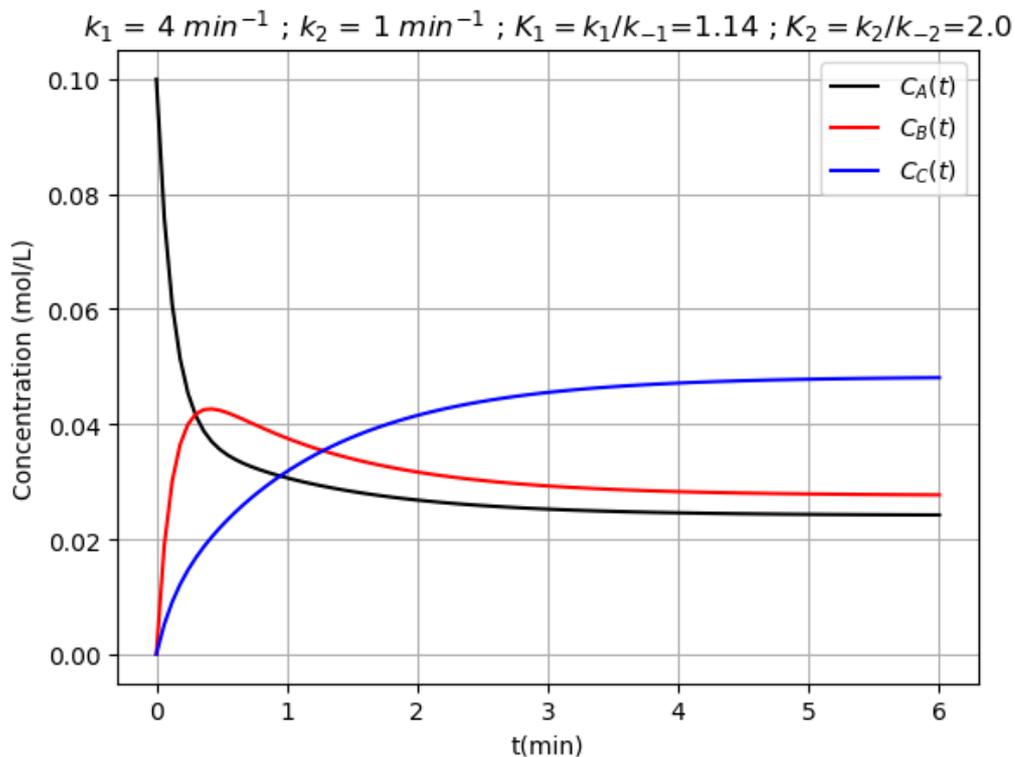
- Système d'équations différentielles

- Tracer de l'évolution des concentrations par résolution numérique à l'aide de la fonction *odeint*

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.integrate import odeint
4
5 k1,k1i,k2,k2i=4,3.5,1,0.5 #min-1
6 CA0,CB0,CC0=0.1,0,0 #mol/L
7
8 t0,tmax=0,6
9 N=100
10 t=np.linspace(t0,tmax,N)
11
12 C0=[CA0,CB0,CC0]
13
14 def derive(C,t):
15     CA=C[0]
16     CB=C[1]
17     CC=C[2]
18     return np.array([
19
20 C=odeint(derive,C0,t)
21
22 CA=C[:,0]
23 CB=C[:,1]
24 CC=C[:,2]
25
26 plt.plot(t,CA,'k',label="$C_A(t)$")
27 plt.plot(t,CB,'r',label="$C_B(t)$")
28 plt.plot(t,CC,'b',label="$C_C(t)$")
29 plt.xlabel("t(min)")
30 plt.ylabel("Concentration (mol/L)")
31 plt.title("$k_1 = 4 \text{ min}^{-1}$ ; $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$ ; $K_1=k_1/k_{-1}=1.14$ ; $K_2=k_2/
32 k_{-2}=2.0$")
33
34
35 plt.grid()
36 plt.show()

```



- **Sélectivité aux temps courts → CONTROLE CINETIQUE**

Produit majoritaire = produit cinétique :

- **Sélectivité aux temps longs → CONTROLE THERMODYNAMIQUE**

Produit majoritaire = produit thermodynamique :

- **Paramètres favorisant un :**

- **contrôle cinétique : temps de réaction faibles, températures basses, étapes inverses lentes**

exemple de réactions en chimie organique (majoritairement sous ce type de contrôle) :

- **contrôle thermodynamique : temps de réaction importants, températures hautes, , étapes inverses rapides**

exemple de réaction en chimie organique :

Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre

- Est-ce que je sais reconnaître un mécanisme par stades ou un mécanisme en chaîne ?
- Est-ce que je sais identifier la nature des actes élémentaires dans un mécanisme en chaîne et associer le maillon de chaîne et l'équation de la réaction modélisée par le mécanisme réactionnel ?
- Est-ce que je connais et est-ce que je sais reconnaître les conditions permettant l'utilisation des approximations d'un traitement cinétique d'un mécanisme : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation du pré-équilibre rapide, approximation de l'état quasi-stationnaire.
- Dans un cycle catalytique fourni, est-ce que je sais reconnaître un catalyseur ou un précurseur de catalyseur, écrire les équations des actes élémentaires ainsi que l'équation de la réaction modélisant une transformation catalysée
- Est-ce que je sais reconnaître à partir de données expérimentales, les paramètres qui favorisent un contrôle cinétique ou un contrôle thermodynamique ?