

# Cinétique des systèmes chimiques

## 1 Introduction

L'étude d'une réaction chimique fait intervenir deux domaines de la chimie :

- la thermodynamique chimique : elle explique si la réaction est possible ou non
- la cinétique chimique : s'intéresse à la vitesse des réactions **thermodynamiquement possibles**, c'est-à-dire à l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours du temps.

### Cadre de l'étude

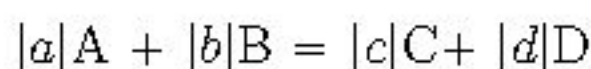
Le système considéré est :

- isotherme, à température constante.
- fermé : il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur
- uniforme : la valeur des grandeurs intensives du système est la même quel que soit le point considéré ; par exemple, la masse volumique du système, la concentration molaire...

## 2 Définitions de la vitesse

### 2.1 Vitesse de formation d'un produit, de disparition d'un réactif

Soit l'équation de la réaction :



Avec :  $a, b < 0$  (réactifs) et  $c, d > 0$  (produits)

Vitesse de formation d'un produit P :  $v_P = + \frac{dn(P)}{dt}$

Vitesse de disparition d'un réactif R :  $v_R = - \frac{dn(R)}{dt}$

Le signe moins correspond à une évolution qui tend à faire disparaître les réactifs et l'unité de la vitesse est  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$  ou  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Donc :

$$v_A = - \frac{dnA}{dt}; v_B = - \frac{dnB}{dt}; v_C = + \frac{dnC}{dt}; v_D = + \frac{dnD}{dt}$$

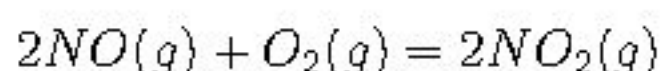
Limite de cette définition : pour une même réaction chimique il y a plusieurs vitesses, il faut ajouter les nombres stoechiométriques les  $\alpha_i$ .

## 2.2 Vitesse extensive de la réaction

$$v = \frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Exemple :

Soit l'équation de la réaction suivante :



La vitesse de la réaction est :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dn(NO)}{dt} = -\frac{dn(O_2)}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dn(NO_2)}{dt}$$

Limite de cette définition : la vitesse dépend la taille du réacteur (Volume du système).

## 2.3 Vitesse volumique de la réaction

$$v = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{\alpha_i} \frac{dn_i}{dt} \right)$$

Or la l'avancement est :  $n_i(t) = n_i(t_0) + \alpha_i \xi$

Donc :

$$v = \frac{1}{V} \left( \frac{d\xi}{dt} \right)$$

Unité de de la vitesse volumique de réaction v est :  $mol.L^{-1}.s^{-1}$  ou  $mol.L^{-1}.min^{-1}$

Pour une transformation qui se fait à volume quasi constant :

$$v = \frac{1}{\alpha_i} \left( \frac{d[i]}{dt} \right)$$

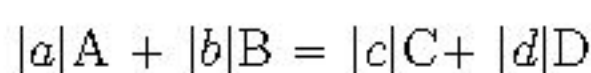
ou [i] Concentration de espèce.

## 3 Facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est un paramètre expérimental qui a une influence sur la vitesse de la réaction.

### 3.1 Influence des concentrations

Soit l'équation de la réaction :





Avec :  $a; b < 0$  (réactifs) et  $c; d > 0$  (produits)

On constate **expérimentalement** que certaines réactions, à température constante ont une loi de vitesse qui peut s'écrire sous la forme :

$$v = k.[A]^m[B]^n$$

Lorsque cette loi est vérifiée alors la réaction admet un ordre.

Avec :

- $v$  : la vitesse volumique de la réaction ,
- $[A]$  et  $[B]$  : les concentration des constituants A et B l'instant  $t$
- $m$  : Ordre partiel par rapport à A
- $n$  : Ordre partiel par rapport à B
- $k$  : le coefficient de vitesse, ne dépend que de la température.

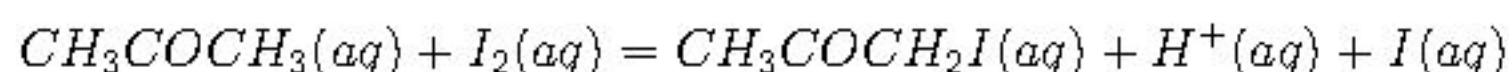
Avec  $m$  et  $n$  sont des nombres sans dimension, Ils peuvent être entiers ou fractionnaires positif (ou négatif) ou nul.

**Remarques :**

- Il n'existe a priori aucune relation entre les ordres partiels et les nombres stœchiométriques (sauf dans le cas d'un acte élémentaire)
- L'ordre global de la réaction  $M$  est la somme des ordres partiels par rapport à chaque réactif ( $M = m + p$ ).

Exemple

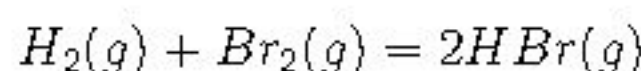
Soit la réaction de iodation de la propanone en solution aqueuse, dont l'équation est :



**L'expérience montre** que la loi de vitesse de la forme  $v = k[CH_3COCH_3][H^+]$ .

Parfois, une réaction qui n'admet pas d'ordre au cours du temps "ordre courant", peut avoir un "ordre initial", c'est-à-dire un ordre lorsque la réaction est peu avancée.

Exemple : pour la réaction d'équation :



La loi de vitesse :

$$v = \frac{k.[Br_2]^{1/2}.[H_2]}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Si la réaction est **peu avancée** il y a très peu de produit formé et la concentration en HBr est très faible devant celle en  $Br_2$  :  $[HBr] \ll [Br_2]$ . On en déduit que  $1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]} \sim 1$  et la vitesse devient :

$$v_0 = [H_2]_0 [Br_2]_0^{1/2}$$

On peut alors constater expérimentalement que la réaction admet un ordre global initial 3/2, même si elle n'admet pas d'ordre courant.

### 3.2 Dégénérescence de l'ordre-Ordre apparent

Soit une réaction ayant une loi de vitesse qui peut s'écrire sous la forme :

$$v = k \cdot [A]^m [B]^n.$$

Lorsque une espèce en présence est en très grand excès par rapport aux autres, on considère que sa concentration est constante lors de la réaction.

$$\text{Excès de B, } [B] = \text{Constante} = [B]_0$$

Donc la loi de vitesse devient :

$$v = k_{app} \cdot [A]^m$$

Avec  $k_{app} = k[B]^n$  c'est la constante vitesse apparente

**Expérimentalement**, on cherche souvent à se placer en dégénérescence de l'ordre afin de ne déterminer l'ordre partiel que d'un seul réactif.

### 3.3 Influence de la température

L'expérience montre que la plupart des réactions chimiques sont accélérées par une augmentation de température du système.

Pour certaines réactions, l'étude expérimentale montre que la loi d'**Arrhenius** est vérifiée.

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

ou  $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Avec :

- A : une constante positive appelé facteur préexponentiel ou facteur de fréquence ,
- $E_a$  : une constante (presque toujours positive) appelée énergie d'activation,



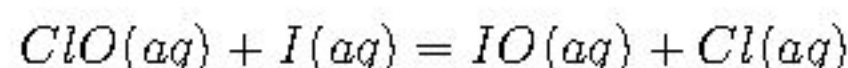
- $T$  : la température absolue exprimée en kelvin (K)
- $R$  : la constante des gaz parfaits qui vaut environ  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### 3.4 Catalyse

Un catalyseur est un constituant qui accélère une réaction chimique (thermodynamiquement possible) sans figurer dans l'équation bilan de la réaction.

#### Exemple

Soit l'équation de réaction suivante :



La loi de vitesse est :  $v = k[\text{ClO}][\text{I}][\text{H}^+]$

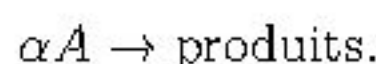
Les ions  $\text{H}^+(\text{aq})$  ont ainsi un rôle catalytique, car la vitesse est proportionnelle à leur concentration, alors qu'ils n'apparaissent pas dans le bilan de matière de la réaction.

## 4 Les Lois de vitesse

### 4.1 Les réactions simples

Une réaction est simple s'il se fait en une seule étape au niveau microscopique .

Soit la réaction :



#### 4.1.1 Réaction d'ordre 0

$$v = -\frac{d[A]}{\alpha \cdot dt} = k[A]^0 = k$$

Après intégration on trouve :

$$[A]_t = [A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

Pour  $t = t_{1/2}$  cest le temps de demi-réaction on a :

$$[A]_{t=t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

On remplace

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$

#### Remarques

- La concentration en réactif décroît linéairement jusqu'à atteindre une valeur nulle.
- le temps de la demi réaction est **proportionnel a la concentration initiale**.
- Le temps de demi-réaction : c'est temps au bout duquel l'avancement de la réaction égal la moitié de l'avancement final de la réaction .

#### 4.1.2 Réaction d'ordre 1

$$v = -\frac{d[A]}{\alpha \cdot dt} = k[A]^1 = k[A]$$

Après intégration :

$$\boxed{\ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha \cdot k \cdot t}$$

Pour  $t = t_{1/2}$  c'est le temps de demi-réaction on a :

$$[A]_t = t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2}$$

On remplace

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}}$$

#### Remarques

- le temps de la demi réaction est **indépendant a la concentration initiale**.
- La concentration en réactif décroît de manière exponentielle jusqu'à atteindre une valeur nulle.
- Les réactions de désintégration nucléaire sont d'ordre 1 par rapport au noyau qui se désintègre, et le temps de demi réaction pour ces réactions est appelé temps de demi vie d'un élément radioactif.

#### 4.1.3 Réaction d'ordre 2

$$v = -\frac{d[A]}{\alpha \cdot dt} = k[A]^2$$

Après intégration :

$$\boxed{\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} - \alpha \cdot k \cdot t}$$

Pour  $t = t_{1/2}$

$$[A]_{t=t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$$

On remplace

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$$

### Remarques

- le temps de la demi réaction est **inversement proportionnel** à la concentration initiale.
- Si on trace  $1/[A] = f(t)$ , on doit obtenir une droite de pente et d'ordonnée à l'origine  $1/[A]_0$

## 4.2 Les réactions complexes

Une réaction est complexe s'il se fait en plusieurs étapes "plusieurs réactions simples " au niveau microscopique

### 4.2.1 Réactions inverses (ou opposées)

Soit la réaction suivante :

	$A \rightleftharpoons B$	
$t_0$	$a$	$0$
$t_f$	$a-x$	$x$

On suppose que les réactions dans le sens direct et indirect sont d'ordre 1 par rapport au réactif. soit  $v_1 = k_1[A]$ , avec  $k_1$  constante de vitesse de la réaction directe et  $v_{-1} = k_{-1}[B]$ , avec  $k_{-1}$  constante de vitesse de la réaction inverse.

On suppose aussi que la concentration initiale en B est nulle et en A est  $a$ .

$$v = v_{for} - v_{dis} = v_1 - v_{-1}$$

$$v = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

$$= k_1.(a - x) - k_{-1}.x$$

On obtient une équation différentielle avec second membre sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1 a$$



cette équation admet deux solutions, solution homogène et solution particulière ou  $x = x_p + x_h$ .

Pour un temps infini, on atteint un état d'équilibre, pour lequel les concentrations et l'avancement volumique ne varient plus. L'avancement volumique atteint donc une valeur d'équilibre  $x_{eq}$  telle que :

$$x_{eq} = x_p = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}$$

On peut remarquer que a l'équilibre :

$$v = 0 \rightarrow 0 = k_1 \cdot [A]_{eq} - [B]_{eq}$$

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

pour la solution homogène :

$$x_h = C \cdot \exp(-t \cdot (k_1 + k_{-1}))$$

donc la solution complète est :

$$x = C \cdot \exp(-t \cdot (k_1 + k_{-1})) + \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}$$

Or  $x_{t=t_0} = 0$  donc  $C = \frac{-k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}$

$$x = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} \cdot (1 - \exp(-t \cdot (k_1 + k_{-1})))$$

$$x = x_{eq} \cdot (1 - \exp(-t \cdot (k_1 + k_{-1})))$$

pour déterminer la loi cinétique :

$$\frac{dx}{k_1 a - (k_{-1} + k_1)x} = dt$$

$$\ln\left(\frac{k_1 \cdot a}{k_1 \cdot a - (k_{-1} + k_1)x}\right) = (k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

on divise par  $(k_1 + k_{-1})$  on obtient :

$$\ln\left(\frac{x_{eq}}{x_{eq} - x}\right) = (k_1 + k_{-1})t$$

C'est la loi cinétique d'une réaction d'ordre 1



### 4.2.2 Réactions parallèles

Soit la réaction suivante :

	A	→	B	→	C
t <sub>0</sub>	a		0		0
t <sub>f</sub>	x		y		z

— la vitesse volumique de la disparition de A

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

Donc :

$$x = a.exp(-k_1.t)$$

— la vitesse volumique de la Formation de B

Il y a une formation dans le sens 1 et disparition dans le sens 2

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

$$\frac{dy}{dt} = k_1.x - k_2.y$$

$$\frac{dy}{dt} + k_2.y = k_1.a.exp(-k_1.t)$$

C'est une équation différentielle avec second membre admet deux solutions, sol homogène et sol particulière  $y_p$  ou la sol homogène  $y_h$  est :

$$\frac{dy}{dt} + k_2.y = 0 \rightarrow y_h = \lambda.exp(-k_2.t)$$

la solution particulière est sous la forme  $y_p = \psi.exp(-k_1.t)$

On remplace dans l'équation différentielle :

$$-k_1.\psi.exp(-k_1.t) + k_2.\psi.exp(-k_1.t) = k_1.a.exp(-k_1.t)$$

$$\psi = \frac{k_1.a}{k_2-k_1}$$

La solution complète est :  $y = y_p + y_h$

$$\lambda.exp(-k_2.t) + \frac{k_1.a}{k_2-k_1}.exp(-k_1.t)$$

Sachant que à  $t = 0$  on a :

$$[B]_0 = y_0 = 0 \rightarrow \lambda = C = \frac{-k_1 \cdot a}{k_1 + k_2}$$

Donc :

$$y = \frac{k_1 \cdot a}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t))$$

— vitesse volumique de Formation de C.

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

$$+ \frac{dz}{dt} = k_2 \cdot y$$

Or :  $a = x + y + z$  donc  $z = a - (x + y)$

$$z = a \cdot \left( 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) \right)$$

Soit  $t_{max}$  le temps où la concentration de b est max sa dérivée s'annule :  $(\frac{d[B]}{dt})_{t=t_{max}}$

On obtient :

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

Pour :

- $t < t_{max}$  la vitesse de B est croissante.
- $t > t_{max}$  la vitesse de B est décroissante.

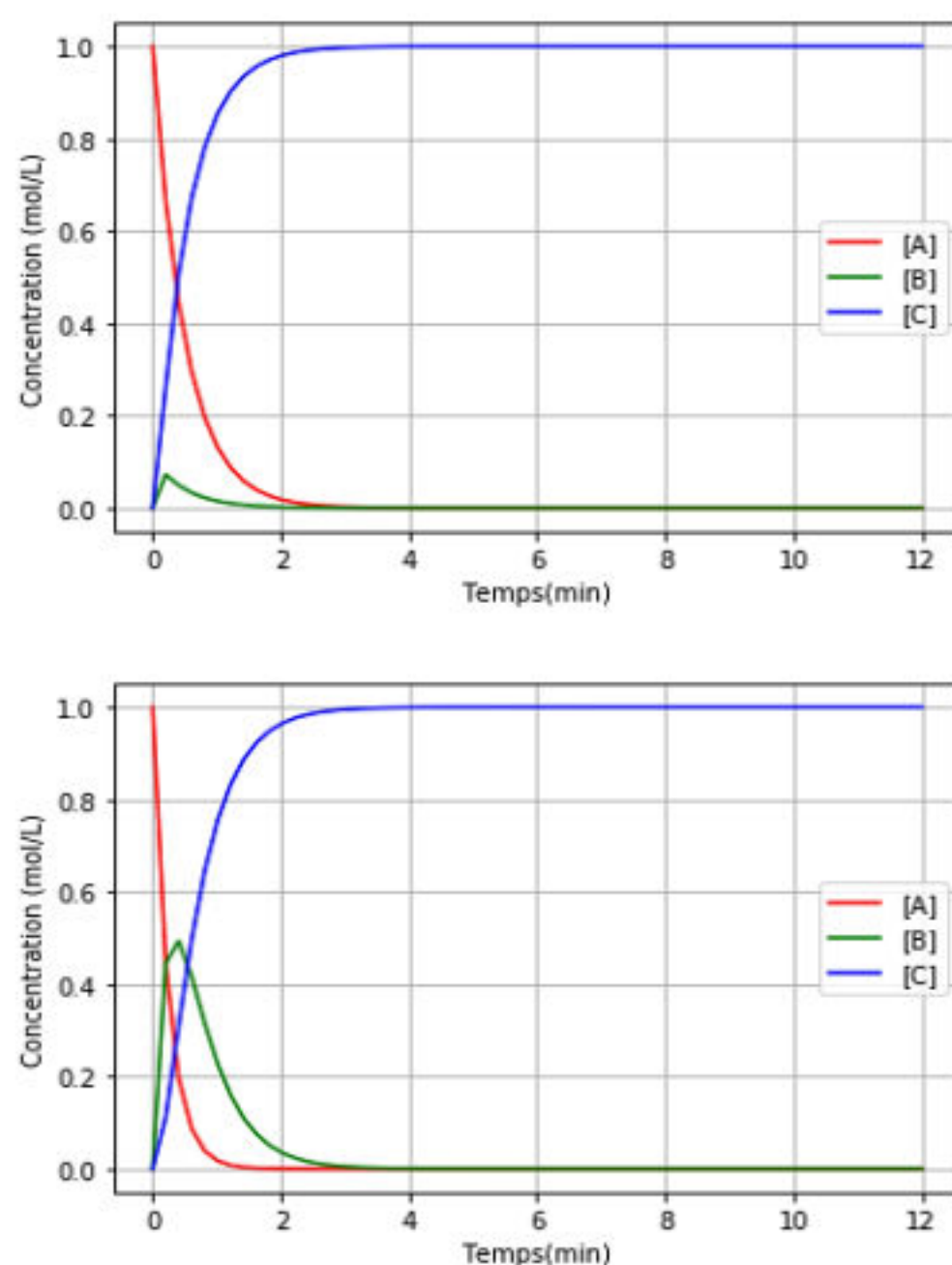
### Représentation graphique

on peut visualiser l'évolution des concentrations différentes espèces en fonction de temps par Python où la concentration initiale de A est  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Prenons deux cas :

- Cas 1 :  $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 2 \text{ min}^{-1}$  l'étape 1 est plus **facile** que l'étape 2
- Cas 2 :  $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 10 \text{ min}^{-1}$  l'étape 1 est plus **difficile** que l'étape 2





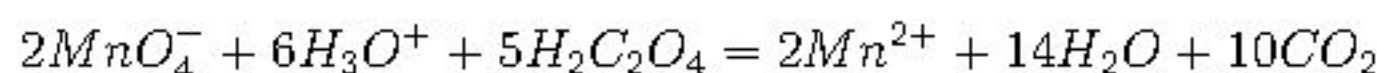
Le code pour visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps est le suivant :

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Fri Feb 11 16:10:45 2022
4
5 @author: spayder1
6 """
7
8 import matplotlib.pyplot as plt # création d'un alias plt
9 import numpy as np # création d'un alias np
10 k1=int(input('Taper la valeur de k1:'))
11 k2=int(input('Taper la valeur de k2:'))
12 a=1 # concentration mol/L
13 tmin = 0 #min
14 tmax = 12 #min
15 N = 60 #pour N points de tracé
16 t= np.linspace(tmin,tmax,N) #axe des abscisses
17 x=a*np.exp(-k1*t) #array des valeurs de x
18 y=a*(k1/(k2-k1))*(np.exp(-k1*t)-np.exp(-k2*t)) #array des valeurs de y
19 z=a-(x+y) #array des valeurs de z
20 plt.plot(t,x,label='[A]',color='r') #tracé
21 plt.plot(t,y,label='[B]',color='g') #tracé
22 plt.plot(t,z,label='[C]',color='b') #tracé
23 plt.ylabel('Concentration (mol/L)') # titres des ordonnées
24 plt.xlabel('Temps(min)') # titres des abscisses
25 plt.legend() #creation d'une légende
26 plt.grid(True) # quadrillage
27 plt.show() #affichage du graphique
28
```

# Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

## 5 Introduction

Soit la réaction chimique dont l'équation :



Si cette équation-bilan correspond à ce qui se produit réellement à l'échelle microscopique, il faudrait la rencontre **simultanée de 13 entités** (ions et molécules) en un point de l'espace!!!! C'est impossible.

Nécessairement, cette réaction ne rend compte que **du bilan de matière macroscopique** de la réaction et pas de ce qui se déroule à l'**échelle microscopique**.

## 6 Définitions

**Acte élémentaire** : ou processus élémentaire c'est une réaction qui se fait en une seule étape au niveau microscopique par collision efficace entre les réactifs.

Pour qu'une réaction se fait en une seule étape élémentaire il faut vérifier deux conditions :

- Intervention de faible nombre des entités (3 ou max, 2 généralement)
- Faible modifications structurelles (rupture et formation de 1 ou 2 liaisons)

Remarque :

Équation-bilan = macroscopique (approche molaire )

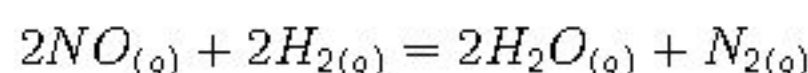
Acte élémentaire = microscopique (approche moléculaire )

**Molécularité** d'un acte élémentaire : c'est le nombre des entités chimiques (molécules ions radicales) participant à ce processus élémentaire microscopique

Si une seule entité intervient, l'acte élémentaire est monomoléculaire, si deux interviennent, il est bimoléculaire, et si trois interviennent, trimoléculaire.

Exemple :

Soit l'équation de réaction suivante :



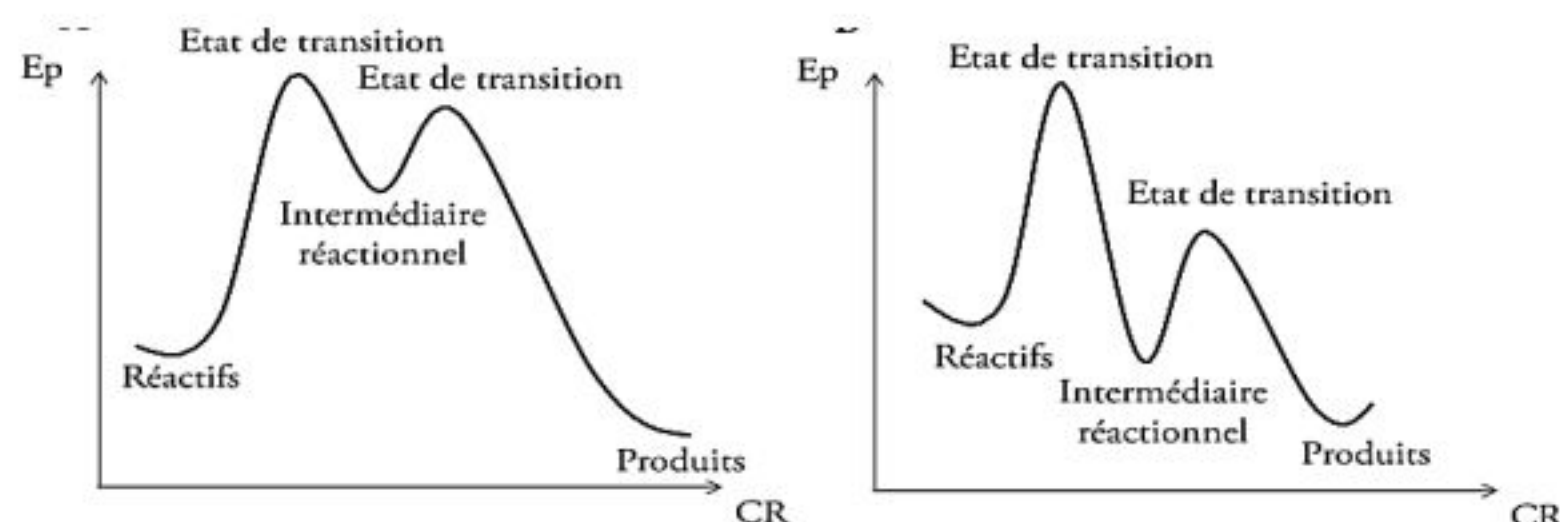
Cette réaction ne peut pas être un acte élémentaire car une molécularité de 4 est trop importante. Une collision entre quatre entités est trop peu probable.



**Profil énergétique ou profil réactionnel** : représente l'évolution de l'énergie potentielle du système au cours de son avancement de l'état initial (réactifs à l'infini les uns aux autres) jusqu'à l'état final (produits de l'infini les uns aux autres) par la voie la plus économique.

**Etat de transition** : correspond à un max d'énergie potentielle, durée de vie infinitement courte (l'ordre  $10^{-13}$  s), non isolable.

**Intermédiaires réactionnels** c'est une espèce chimique qui intervient dans le mécanisme réactionnel mais pas dans l'équation bilan de réaction. Les IR sont formés au cours d'une étape élémentaire et consommés au cours d'une autre étape sont en général des et des espèces très réactives.



## 7 Loi de VAN'T HOFF

### Définition

Pour un *processus élémentaire*, l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son nombre stoechiométrique ; l'ordre global de ce processus est égal à sa molécularité.

### Exemples :

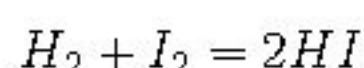
- Pour l'acte élémentaire d'équation  $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ , la loi de vitesse est  $v = k[Cl_2]$ .
- Pour un acte élémentaire d'équation  $2Br \rightarrow Br_2$ , la loi de vitesse est  $v = k[Br]^2$ .

### Remarque :

Un processus élémentaire  $\rightarrow$  subit la loi de Vant-Hoff, la réciproque est fautive

## 8 Approche microscopique des facteurs cinétiques.

Soit l'acte élémentaire suivant :



La loi de vitesse est :



$$v = k.[H_2][I_2] = A.exp(\frac{-E_a}{R.T})[H_2][I_2]$$

la vitesse représente nombre des chocs efficaces par unité de temps et de volume elle dépend de :

- **La constante de vitesse k** : possède deux grandeurs qui dépendent de la réaction ( $E_a$  et  $\tilde{A}$ ) et une variable (la température  $T$ ).
- **Le facteur  $\tilde{A}$**  représente la probabilité d'obtenir un choc efficace entre X et Y et représente les contraintes notamment géométriques.
- **$E_a$  : énergie d'activation**. Plus l'énergie d'activation est faible plus la probabilité que le choc soit efficace augmente.
- **Température** : L'augmentation de la température correspond à une augmentation du nombre de chocs par unité de volume et de temps.
- **La concentration** : dans la loi de vitesse renvoie à la probabilité de se trouver dans un volume donné et par conséquent à la probabilité de rencontre (choc) des espèces chimiques X.

Une réaction chimique (échelle macroscopique, M) est d'autant plus rapide que les actes élémentaires (échelle microscopique, m) sont :

- Plus fréquents (influence de la concentration et de température)
- Plus efficaces en terme d'énergie (influence de l'énergie d'activation)
- Plus efficaces en terme de géométrie (influence de A)

## 9 Le mécanisme réactionnel

Il représente est l'ensemble des actes élémentaires qui rend compte des caractéristiques macroscopiques de la réaction chimique globale.

### 9.1 Approximation de l'état quasi-stationnaire(A.E.Q.S)

S'appelle aussi principe de bodenstein applicables si ces hypothèses sont vérifiées :

- $I_R$  : est un intermédiaire réactionnel (ne figure pas dans équation bilan)
- $I_R$  : de réactivité très grande, on suppose qu'il se forme difficilement et disparaît facilement
- Après un temps supérieur  $t \gg t_{max}$  période d'induction (le temps nécessaire pour que  $I_R$  atteigne sa valeur stationnaire). Alors on considère que sa concentration reste négligeable devant celle d'autre espèces et quasiment constante (quasi stationnaire).



Si ces trois conditions sont satisfaites ; l'A.E.Q.S nous donne que :  $\frac{d[I_R]}{dt} \approx 0$

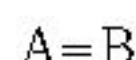
## 9.2 Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Une étape est **cinétiquement déterminante** s'elle **impose sa vitesse sur toutes étapes suivantes**, donc à la vitesse globale, sa constante de vitesse est plus faible que les autres.

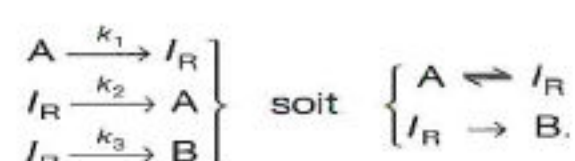
## 9.3 Approximation de l'équilibre rapide

Si le mécanisme fait intervenir deux étapes opposées ou les constantes de vitesses **sont très supérieur** à celles d'autres étapes on peut considérer que ces deux réactions constituent un équilibre rapide ou les **concentrations des réactifs** sont reliées par la **constante d'équilibre K**.

Exemple Soit l'équation bilan :



le mécanisme est le suivant :



- Si la réaction (3) est facile par rapport à (1) et (2), IR il se forme plus difficilement qu'il ne disparaît, nous pouvons appliquer l'ARQS :

$$\frac{d[I_R]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[I_R] - k_2[I_R] = 0 \rightarrow [I_R] = \frac{k_1}{k_3+k_1}[A]$$

Or  $k_3 \gg k_1$  donc :

$$[I_R] \approx \frac{k_1}{k_3}[A].$$

Donc la loi de vitesse est :

$$v = +\frac{d[B]}{dt} = k_3[I_R] = k_1 \cdot [A]$$

la réaction (1) a déterminé la vitesse globale et que  $v = v_1 = v_3$ .

- Si la réaction (3) est difficile par rapport à (1) et (2) faciles, les réactions (1) et (2) vont conduire rapidement à un état d'équilibre. On ne peut plus pas appliquer ARQS, or la constante d'équilibre :

$$K = \left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{[I_R]}{[A]}$$

Donc la loi de vitesse :

$$v = v_3 = +\frac{d[B]}{dt} = k_3[I_R] = k_3 \cdot K \cdot [A]$$



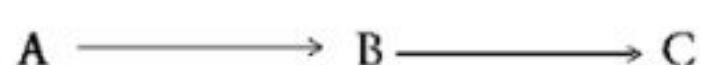
## 9.4 Types de réactions complexes

Les réactions complexes sont classées en deux grands types : les réactions par stade et les réactions en chaîne.

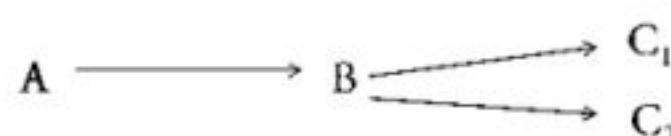
### — Les réactions en séquence ouverte ou par stade

Le passage des réactifs aux produits a lieu grâce à une **succession d'actes élémentaires renversables ou non déroulant toujours dans le même ordre**. Chaque intermédiaire réactionnel qui apparaît dans une étape disparaît dans une autre étape.

#### Réaction par stade linéaire



#### Réaction par stade ramifiée

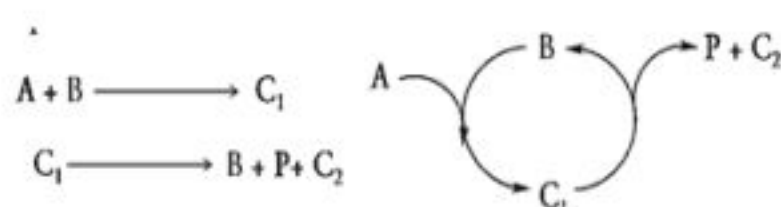


### — Les réactions en séquence fermée ou en chaîne.

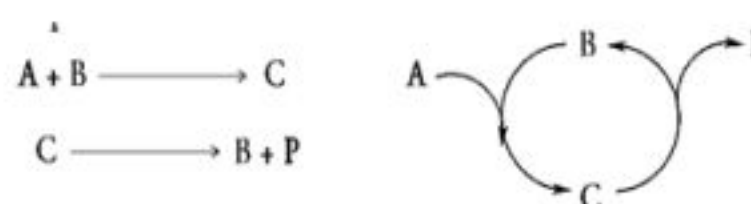
Le produit final **résulte d'une série d'étapes élémentaires répétées de manière cyclique**. Un des intermédiaires réactionnels se trouve régénéré au cours d'une des étapes et peut à nouveau entrer en réaction.

Les intermédiaires réactionnels aussi appelé centre actif sont capables d'engendrer d'autres centres actifs.

#### Réaction en chaîne linéaire



#### Réaction en chaîne ramifiée



Un mécanisme en chaîne est toujours caractérisé par les étapes suivantes :

- **Initiation ou amorçage** : formation des  $I_R$  (ou centres actifs)
- **Propagation** : au moins deux actes élémentaires qui conduisent à la formation des produits, et qui régénèrent les  $I_R$  consommés lors de ces étapes ;
- **Terminaison ou rupture** : consommation des  $I_R$  (sans en reformer).

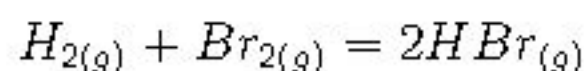
Les étapes de propagation peuvent se produire indépendamment des autres et leurs vitesses sont en général bien plus élevées que celles des autres étapes : on parle de **boucle de propagation** ou de séquence fermée ou encore de maillon de chaîne.

### Applications

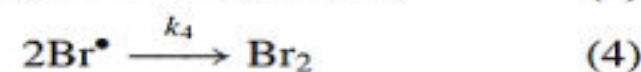
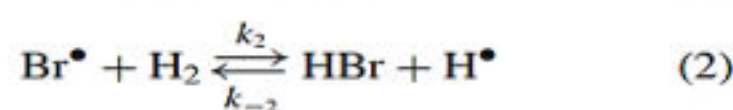
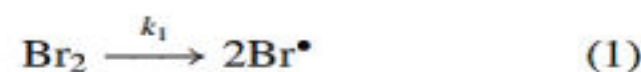


— Mécanisme en chaîne

L'étude expérimentale en phase gaz de la réaction d'équation stœchiométrique



le mécanisme proposé :



- Trouver l'expression globale de la loi de vitesse
- montrer que le loi de vitesse est admet un ordre initial égal 3/2
- trouver expression de énergie d'activation globales en fonction des énergies d'activations élémentaires

Solution : On a :

la vitesse de formation de HBR :  $v(HBR) = v_2 + v_3 - v_{-2}$

Appliquant l'ARQS :

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_{-2} \quad (1)$$

$$\frac{d[Br^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_{-2} - 2v_4 + v_3 \quad (2)$$

$$(1) + (2) \longrightarrow v_1 = v_{-1}$$

$$k_1[Br_2] = k_{-1} \cdot [Br^\bullet]^2 \quad (3)$$

Or d'après l'équation (1)

$$k_2[H_2][Br^\bullet] - k_{-2}[Br_2][H^\bullet] - k_4[H^\bullet][HBr] = 0$$

$$k_2[H_2]\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2} - k_{-2}[Br_2][H^\bullet] - k_4[H^\bullet][HBr] = 0 \quad (5)$$

On exprime  $[H^\bullet]$  en fonction des concentrations des autres espèces

$$[H^\bullet] = \frac{k_2[H_2]\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2}}{k_{-2}[Br_2] + k_4[HBr]} \quad (6)$$

D'après (1)

$$v(HBR) = v_2 + v_3 - v_{-2} = 2k_{-2}[H^\bullet][Br_2] \quad (7)$$

$$v(HBR) = \frac{2k_{-2}(\frac{k_1}{k_{-1}})^{1/2}k_2[Br_2]^{3/2}[H_2]}{k_{-2}[Br_2] + k_4[HBr]} \quad (8)$$

Or la vitesse de la réaction :

$$v = \frac{v(HBR)}{2} = \frac{k_{-2}(\frac{k_1}{k_{-1}})^{1/2}k_2[Br_2]^{3/2}[H_2]}{k_{-2}[Br_2] + k_4[HBr]} \quad (9)$$

Cette réaction est caractérisée par une **étape de d'inhibition** qui ralenti la vitesse de la réaction.

Si la réaction est **peu avancée**  $Br_2 : [HBr] \ll [Br_2]$ , la vitesse devient :

$$v_0 = [H_2]_0[Br_2]_0^{1/2} \quad (10)$$

Avec k c'est :

$$k = k_2(\frac{k_1}{k_{-1}})^{1/2} \quad (11)$$

$$\frac{dLn(k)}{dt} = \frac{dLn(k_2)}{dt} + \frac{1}{2}(\frac{dLn(k_1)}{dt} - \frac{dLn(k_4)}{dt}) \quad (12)$$

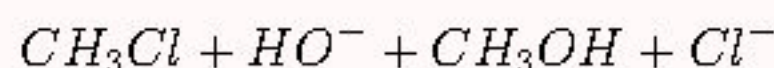
$$\frac{Ea}{RT^2} = \frac{1}{RT^2}(Ea_2 + \frac{1}{2}(Ea_1 + Ea_4)) \quad (13)$$

Donc :

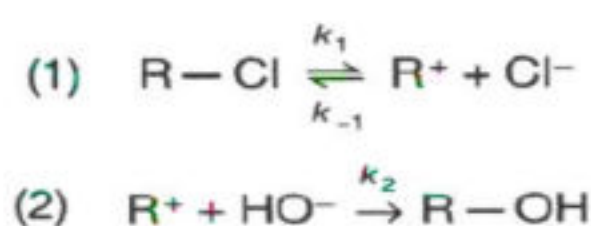
$$Ea = Ea_2 + \frac{1}{2}(Ea_1 + Ea_4) \quad (14)$$

#### — Réaction de substitution nucléophile (SN<sub>2</sub>)

Soit la réaction suivante :

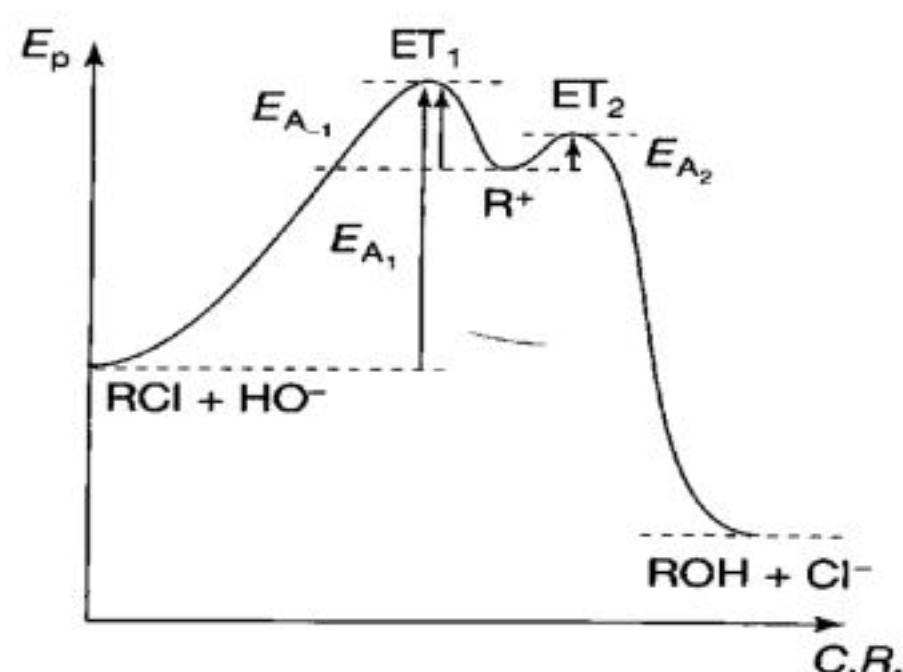


Le mécanisme proposé est :



dont le mécanisme réactionnel :

Avec :



- La réaction passe par un intermédiaire  $R^+$  "carbocation"
- $k_1$ , et  $k_{-1}$ , sont les constantes de vitesse de la réaction directe (1) et de la réaction inverse.  $k_2$  est la constante de vitesse de la réaction (2).

Montrer que la vitesse de la réaction est :  $v = k[RCl]$  ?

Solution :

Pour établir l'expression de la vitesse  $v$ , on choisit de préférence, espèce qui intervient le moins souvent dans le mécanisme, soit  $ROH$  ; d'où :

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_2 \cdot [R^+][OH^-] \quad (15)$$

le principe de Bodenstein donne  $\frac{d[R^+]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$

$$k_1 \cdot [RX] - k_2[R^+][Cl^-] - k_{-1}[R^+][OH^-] \quad (16)$$

$$[R^+] = \frac{k_1 \cdot [RX]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]} \quad (17)$$

Donc la vitesse de la réaction :

$$v = \frac{k_2 \cdot [OH^-] k_1 \cdot [RCl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]} \quad (18)$$

Cette réaction n'a pas d'ordre or puisque l'étape 1 est plus lente ,donc  $k_2[OH^-] \gg k_{-1}[Cl^-]$

Donc on trouve :

$$v = k_1 \cdot [R] \quad (19)$$