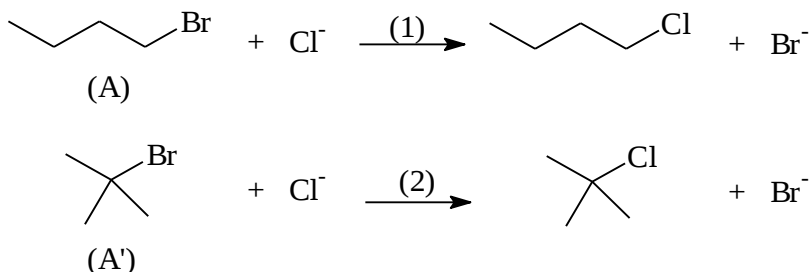


CINETIQUE CHIMIQUE Mécanismes réactionnels en cinétique homogène Loi de vitesse associée
--

I- Mécanisme.	p. 2
1- Exemple, processus élémentaire, molécularité.	p. 2
2- Profil élémentaire d'un acte élémentaire, état de transition.	p. 4
3- Intermédiaire réactionnel.	p. 7
4- Validité d'un mécanisme.	p. 8
II- Approximation des états quasi-stationnaire et de l'étape cinétiquement déterminante.	p. 9
1- Etude mathématique $A \rightarrow B \rightarrow C$, réactions consécutives.	p. 9
2- Cas d'un intermédiaire réactionnel haut en énergie.	p.12
III- Exemple de détermination de loi cinétique à partir du mécanisme.	p.13
1- Réaction en séquence ouverte : réaction par stades.	p.13
2- Réaction en séquence fermée : réaction en chaîne.	p.14
3- Cas où il y a un pré-équilibre rapide avant l'ECD.	p.18

Pour des réactions faisant intervenir le même nombre de réactifs et le même nombre de produits, la loi de vitesse n'a pas toujours la même forme quand elle est connue. Ceci traduit donc une **différence dans le déroulement de la réaction**.

Exemples : Les deux réactions suivantes sont des réactions de substitution nucléophile sur des dérivés halogénés assez voisins et pourtant :



$$\begin{array}{l} v_1 = k[A][\text{Cl}^-] \\ v_2 = k'[A'] \end{array}$$

C'est le même type de réaction, seule le squelette carboné de la molécule organique est différent et pourtant les lois cinétiques sont différentes. Au niveau microscopique, il ne se passe donc pas la même chose, le mécanisme réactionnel est différent.

Mécanisme : ensemble de réactions se passant réellement au niveau microscopique (rencontres entre espèces chimiques, chocs) et se produisant successivement afin de passer des réactifs aux produits.

En général, l'équation bilan d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire.

I- Mécanismes.

1- Exemple, processus élémentaire, molécularité.

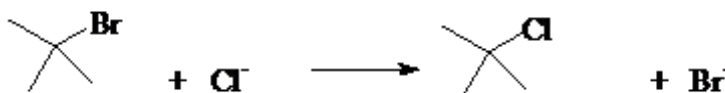
Acte (ou processus ou réaction) élémentaire : réaction se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape, c'est à dire que le choc entre les réactifs de cet acte donne les produits sans formation d'espèces chimiques intermédiaires.

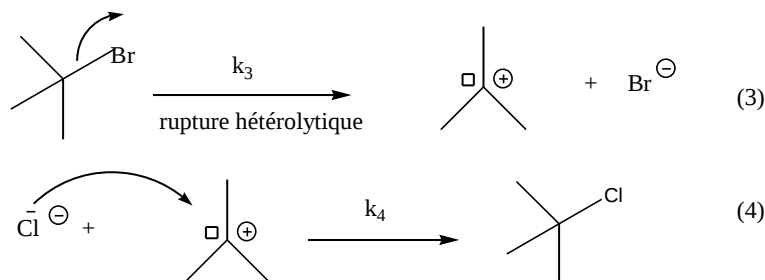
On appelle espèces chimiques tout édifice chimique ayant une durée de vie non nulle.

Un mécanisme est donc un ensemble de processus élémentaire rendant compte de la transformation des réactifs en produits.

Exemple :

Bilan :



Mécanisme :

Pour qu'un mécanisme soit complet il faut donner avec les équations des actes élémentaires, les mouvements électroniques correspondant à chaque réaction élémentaire :

Pour les mouvements de doublets d'électrons (électrons appariés) on utilise une flèche normale partant du doublet effectif (doublet qui bouge et doit être représenté) vers le centre accepteur.

Pour les mouvements monoélectroniques (électron célibataire) on utilise une demi-flèche (voir plus loin).

D'autres part les charges des espèces doivent être représentées entourées pour ne pas être confondues avec les doublets.

La molécularité d'un processus élémentaire est le nombre d'entités participant, en tant que réactifs, à ce processus.

Dans l'exemple précédent, la première étape du mécanisme est monomoléculaire (molécularité de 1) et la deuxième est bimoléculaire (molécularité de deux).

Remarques :

Une étape élémentaire a lieu lorsqu'il y a choc simultané des réactifs de ce processus, que le système a alors une énergie suffisante et que les différents réactifs sont dans la bonne position les uns par rapport aux autres. En effet au cours du processus élémentaire, il faut qu'il se produise une modification structurale. C'est pourquoi la probabilité pour qu'un tel choc ait lieu diminue avec l'augmentation du nombre de réactifs, et que la vitesse de l'étape élémentaire est proportionnelle à la probabilité de choc donc aux concentrations de chaque réactif de l'étape élémentaire.

**La molécularité d'une réaction élémentaire est toujours faible :
1, 2 et parfois 3.**

Nous avons vu que l'écriture d'un bilan réactionnel n'est pas unique mais à un facteur multiplicatif près. Contrairement à l'écriture d'un bilan réactionnel, celle d'une étape élémentaire est unique puisque les coefficients indiquent le nombre de participants du choc conduisant à la réaction.

La somme des coefficients stoechiométriques d'un acte élémentaire est égale à la molécularité de cet acte.

Il serait donc totalement aberrant d'utiliser des coefficients fractionnaires ! ! ! ! !

Tout acte élémentaire admet un ordre global égal à sa molécularité. Les ordres partiels par rapport à chaque réactif sont égaux aux coefficients stœchiométriques de ces réactifs. C'est loi de Van't Hoff.

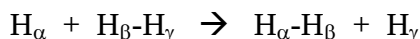
$$v_3 = k_3[(CH_3)_3CBr]$$

$$v_4 = k_4[(CH_3)_3C^+][Cl^-]$$

On peut aussi remarquer que la succession des étapes 3 et 4 fournit bien le bilan réactionnel ((3)+(4)). Ce mécanisme correspond à une réaction **par stades** (voir la définition plus loin).

2- Profil énergétique d'un acte élémentaire, état de transition.

Afin de comprendre ce qu'est un profil énergétique nous allons étudier une réaction extrêmement simple, la plus simple qui soit :

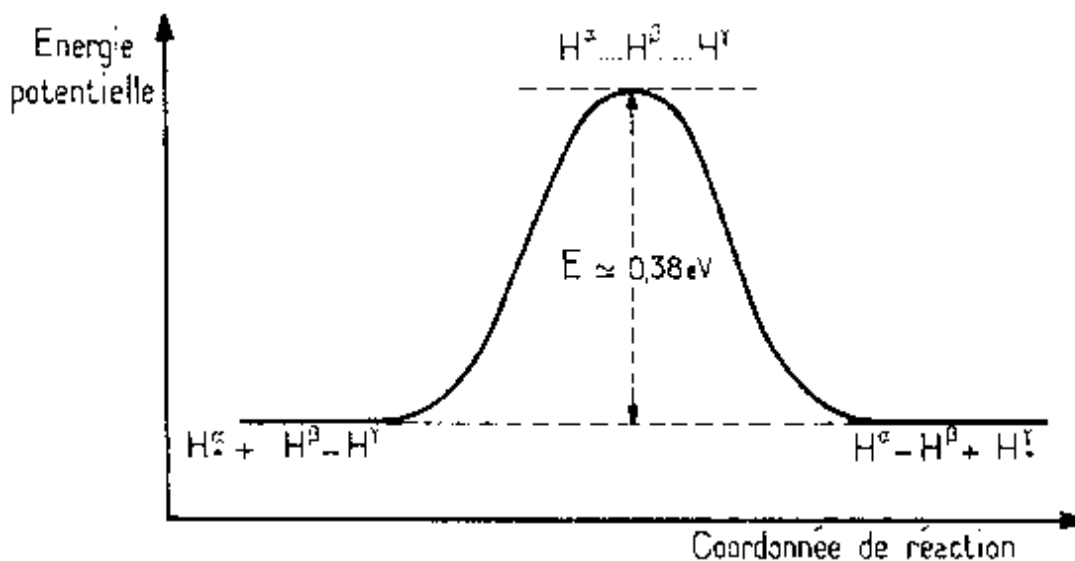


Cette réaction peut être étudiée expérimentalement en utilisant par exemple un isotope de l'hydrogène, le deutérium (D) dont la réactivité est extrêmement voisine de celle de l'hydrogène.

Il a été constaté expérimentalement qu'il était nécessaire que le système constitué d'un atome d'hydrogène et d'une molécule de dihydrogène possède une énergie de 0,38 eV (37 kJ.mol⁻¹) pour que la transformation ait lieu.

Les réactifs et les produits sont exactement au même niveau d'énergie donc les 0,38 eV vont servir à induire la modification structurale. Pour que celle-ci ait lieu, le système passera par un état plus haut en énergie que le niveau de départ et d'arrivée.

On trace donc un **diagramme énergétique** de l'énergie potentielle du système en fonction d'une coordonnée nommée **coordonnée de réaction** correspondant à un paramètre évoluant entre l'état des réactifs et l'état des produits. Le diagramme obtenu, symétrique du fait de la réaction étudiée, est le suivant :



L'état de transition est l'état correspondant au maximum d'énergie potentielle. Sa structure est aussi appelée **complexe activé**. C'est une structure postulée car non observable. En effet cette structure correspondant à un maximum d'énergie potentielle est totalement instable et a donc une durée de vie nulle.

La différence d'énergie entre l'état de transition et les réactifs est la **barrière énergétique de la réaction** ou **barrière d'activation**. On l'écrit E_a énergie d'activation pour une mole de réaction (en J.mol^{-1} ou kJ.mol^{-1}).

Pour que la réaction ait lieu il faut donc que le système de départ possède en plus de l'énergie potentielle liée aux structure 0,38 eV sous forme par exemple d'énergie cinétique, qui pourra au moment du choc se transférer en énergie potentielle pour atteindre l'état de transition.

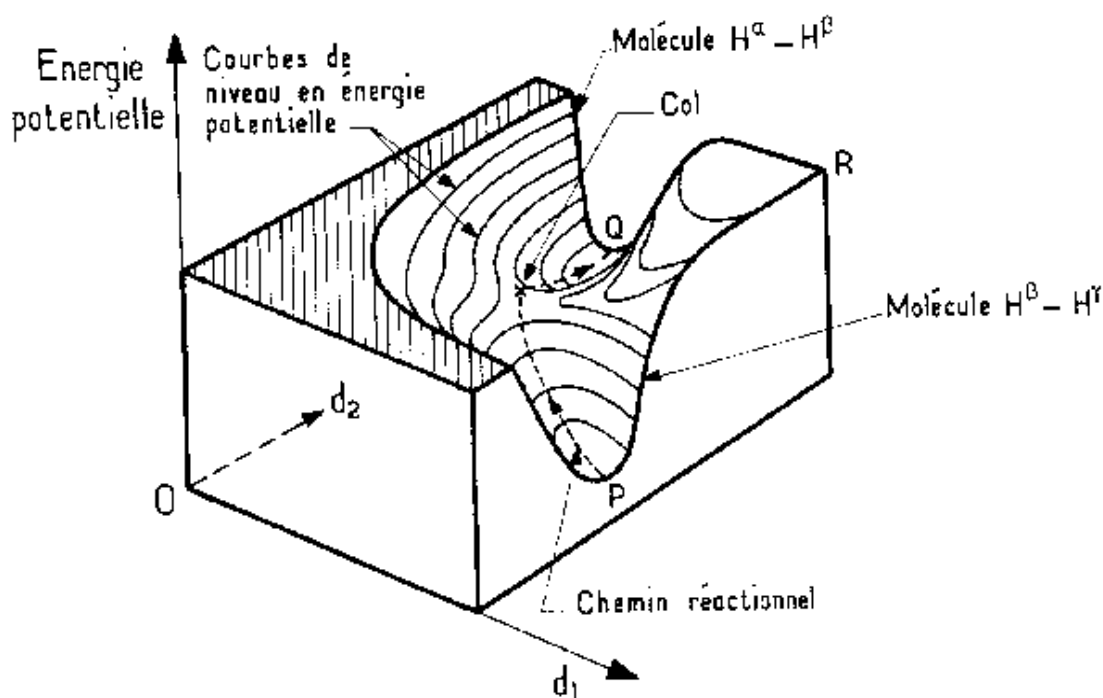
A quoi correspond la coordonnée de réaction ?

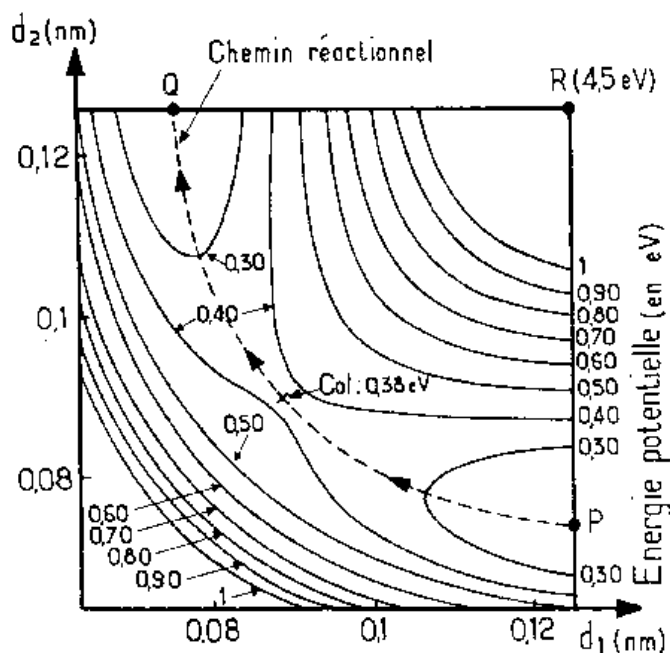
Le système étudié est entièrement décrit par trois paramètres :

deux distances : celle entre les atomes α et β et celle entre les atomes β et γ .

l'angle entre les droites $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$.

L'énergie potentielle du système dépend donc de trois coordonnées. On pourrait donc déterminer la fonction énergie potentielle en fonction de ses trois coordonnées mais il faudrait un espace à quatre dimensions pour la représenter. La mécanique quantique prévoit que l'angle doit valoir 180° pour rendre la réaction possible. On trace donc la surface énergie potentielle en fonction des deux distances pour un angle de 180° :

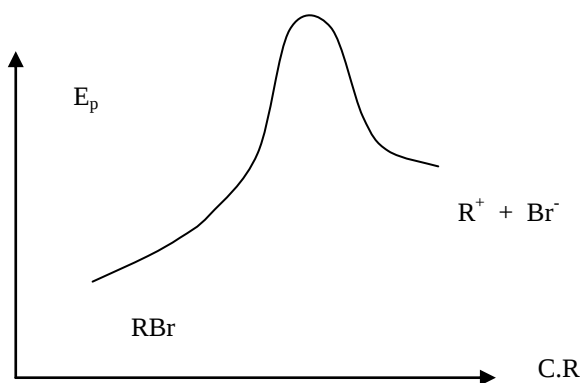
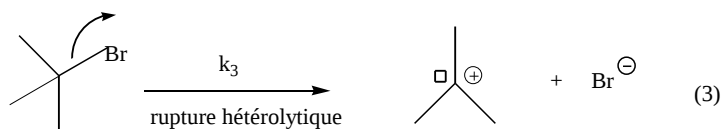




Le chemin suivi par le système pour passer des réactifs aux produits est donc celui qui demande le moins d'énergie en passant par un col énergétique.

La coordonnée de réaction est l'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel. C'est une fonction des paramètres de description du système.

Diagramme énergétique pour la réaction :



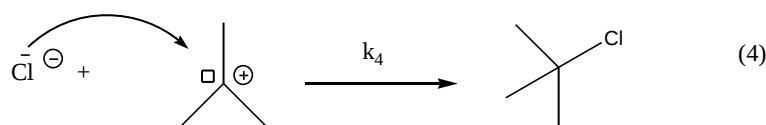
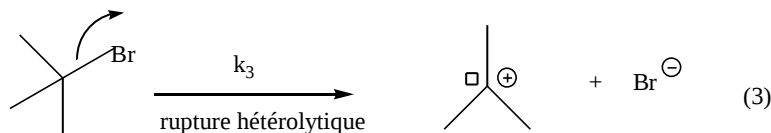
On peut prévoir un état final plus haut en énergie que l'état initial car le carbocation est une espèce haute en énergie (règle de l'octet non vérifiée).

3- Intermédiaire réactionnel.

Un intermédiaire réactionnel est une espèce chimique formée au cours d'une réaction mais qui n'apparaît pas dans le bilan réactionnel.

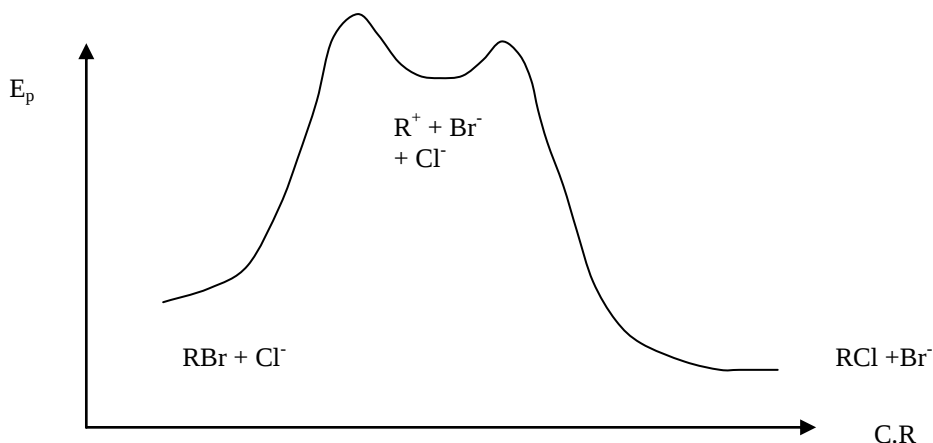
Cette espèce chimique a une durée de vie non nulle et se trouve donc dans un puit de potentiel relatif. Un état de transition n'est donc pas un intermédiaire réactionnel.

Les intermédiaires réactionnels sont donc à priori observables ou peuvent être mis en évidence par des tests expérimentaux.



Dans l'exemple ci-dessus le carbocation tertibutyle est un intermédiaire réactionnel haut en énergie donc plutôt instable. Tous les intermédiaires réactionnels ne sont pas nécessairement instables, cela dépend de leur structure.

Le diagramme énergétique correspondant à ces deux étapes est :



Sur ce diagramme, il faudrait normalement changer de coordonnée de réaction, en en définissant une pour chaque étape.

Les intermédiaires réactionnels peuvent être des molécules, des ions ou des radicaux.

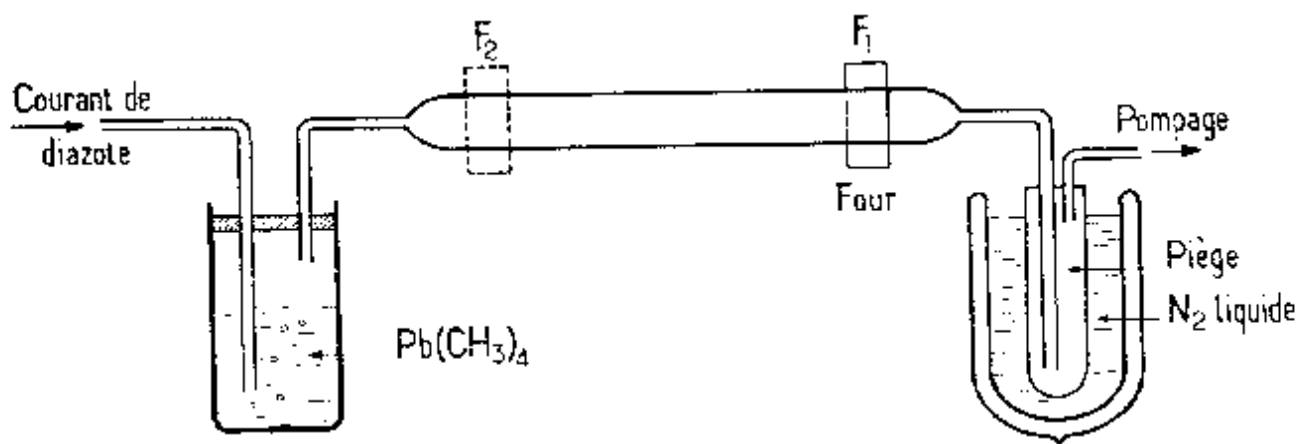
Un radical est une espèce possédant au moins un électron célibataire (au moins un point dans la représentation de Lewis). Les radicaux peuvent être neutres, positifs ou négatifs.

4- Validité d'un mécanisme.

Quand on s'intéresse à une réaction chimique on postule un mécanisme, puis celui-ci sera validé par deux types d'expériences :

- Mise en évidence des intermédiaires réactionnels par des techniques spectroscopiques (RPE, RMN,...) ou des pièges permettant ensuite de les identifier.
- Accord avec la loi cinétique expérimentale.

Un exemple historique de mise en évidence d'un intermédiaire réactionnel correspond à l'expérience des **miroirs de Paneth** dont le principe est donné ci-dessus :



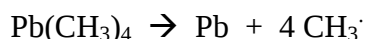
Le gaz porteur entraîne le plomb tétraméthyle sous forme gazeuse.

Lorsque le four est en F_1 on observe au niveau du four un dépôt de plomb métallique, et on recueille dans le vase Dewar de l'éthane CH_3CH_3 .

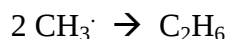
Si on déplace le four en avant de la première position on observe la disparition du premier miroir de plomb et apparition d'un nouveau miroir de plomb au niveau du four. De plus on récupère dans le vase Dewar du plomb tétraméthyle.

Toutes ces informations sont compatibles avec la formation de radicaux méthyle au cours de la réaction. De plus si le four est trop avancé par rapport à la première position, on observe en F_2 la même chose que pour la position F_1 mais sans destruction du premier miroir, ce qui correspond bien à des intermédiaires réactionnels radicalaires à durée de vie courte.

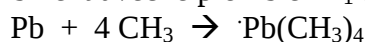
Il se produit donc au niveau du four :



Puis pour F_1 , les radicaux se combinent :



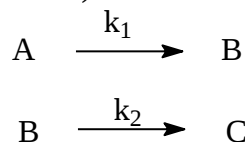
Les radicaux produits en F_2 se combinent avec le plomb en F_1 avant de se recombiner entre eux :



II- Approximation de l'état quasi-stationnaire et de l'étape cinétiquement déterminante.

1- Etude mathématique de $A \rightarrow B \rightarrow C$, réactions consécutives.

Soit la transformation de A en C selon le mécanisme suivant constitué de deux réaction successives ou consécutives (on suppose $k_1 \neq k_2$) :



Au début de la réaction, il n'y a ni B ni C et une concentration a_0 en A. Le système des équations différentielles correspondant à l'évolution de ce système chimique est :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} \right|_1 + \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_2 &= -k_1[A] + 0 = -k_1[A] \\ \left. \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \right|_1 + \left. \frac{d[B]}{dt} \right|_2 &= k_1[A] - k_2[B] \\ \left. \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \right|_1 + \left. \frac{d[C]}{dt} \right|_2 &= 0 + k_2[B] = k_2[B] \end{aligned}$$

En résolvant ce système d'équations différentielles en utilisant les conditions initiales données on obtient :

$$\begin{aligned} [A] &= a_0 \exp(-k_1 t) \\ [B] &= \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \\ [C] &= a_0 - \frac{a_0}{k_2 - k_1} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \end{aligned}$$

Remarque : ébauche de résolution.

- [A] est solution d'une équation différentielle du premier ordre sans second membre.
- [B] est solution d'une équation différentielle du premier ordre avec second membre :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1 a_0 \exp(-k_1 t)$$

C'est donc la somme de la solution générale de l'équation différentielle sans second membre $\alpha \exp(-k_2 t)$ et d'une solution particulière que l'on cherche sous la forme $\beta \exp(-k_1 t)$, donc :

$$-\beta k_1 \exp(-k_1 t) + k_2 \beta \exp(-k_1 t) = k_1 a_0 \exp(-k_1 t)$$

$$\beta = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1}$$

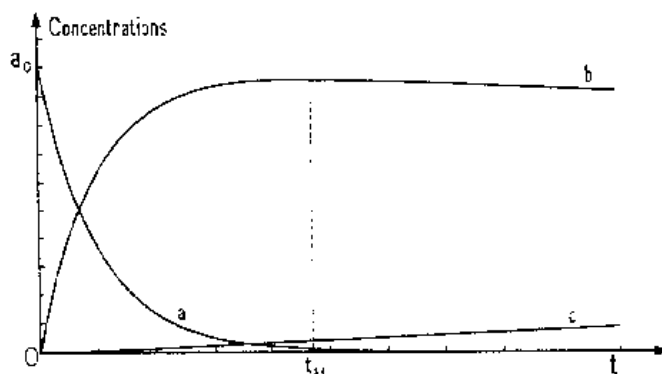
Puis grâce aux conditions initiales :

$$\alpha + \beta = 0$$

- [C] est une primitive de $k_2 \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t))$, pour laquelle la constante d'intégration est obtenue à l'aide des conditions initiales.

On s'intéresse maintenant au tracé des courbes d'évolution des différentes concentrations en fonction du temps suivant les valeurs relatives de k_1 et k_2 .

$$k_2 \ll k_1$$



$$\text{Réactions consécutives} \left(\rho = \frac{k_2}{k_1} = 0,01 \right)$$

A est très vite transformé en B, intermédiaire réactionnel qui s'accumule dans le milieu, puis B se transforme lentement en C.

Pour des temps suffisamment grand :

$$[A] = a_0 \exp(-k_1 t) \approx 0$$

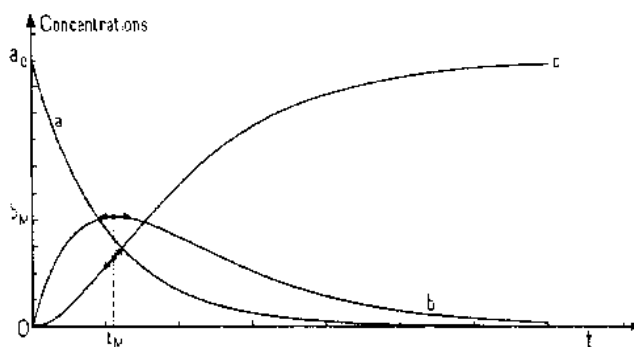
$$[B] = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \approx \frac{k_1 a_0}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 t) \approx a_0 \exp(-k_2 t)$$

$$[C] = a_0 - \frac{a_0}{k_2 - k_1} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \approx a_0 + \frac{a_0}{k_2 - k_1} k_1 \exp(-k_2 t) \approx a_0 (1 - \exp(-k_2 t))$$

Tout se passe comme si A se transformait en C par une réaction d'ordre 1 de constante cinétique k_2 . C'est l'étape 2 qui limite la vitesse de formation du produit C, c'est l'étape cinétiquement déterminante (ECD). On obtient donc une variation de C qui serait analogue à celle obtenue avec le mécanisme :



$$k_2 \approx k_1$$

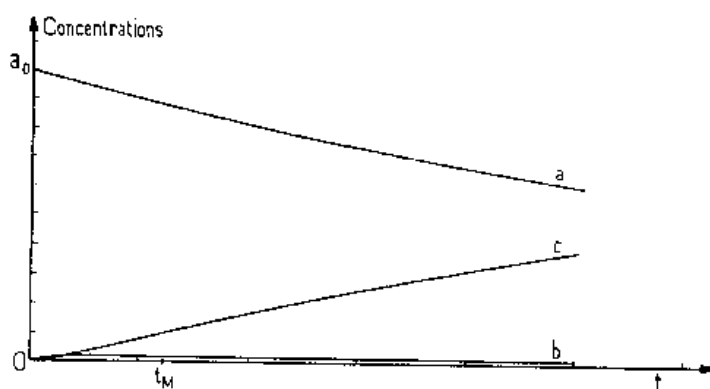


$$\text{Réactions consécutives} \left(\rho = \frac{k_2}{k_1} = 0,8 \right)$$

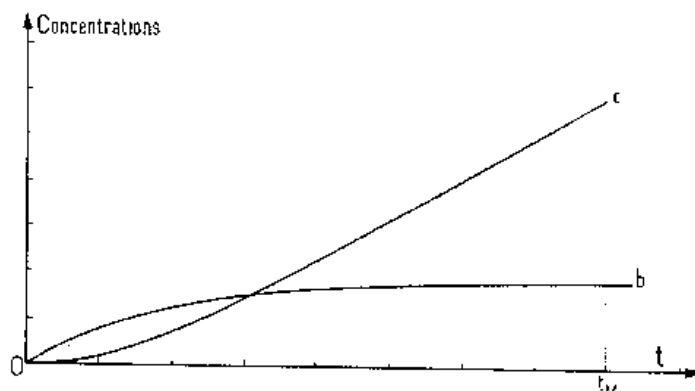
Ici B s'accumule transitoirement dans le milieu.

Remarque : contrairement à ce qui avait été dit lors de la définition de la vitesse par rapport à une équation bilan, les vitesses de disparition de A et d'apparition de C ne sont pas toujours égales, comme dans les deux cas précédents. Elles seront égales uniquement dans le cas où la deuxième étape est beaucoup plus rapide que la première, c'est à dire dans le cas où B se forme lentement et se détruit rapidement, de manière quasi-immédiate après sa formation.

$$k_2 \gg k_1$$



Réactions consécutives $\left(\rho = \frac{k_2}{k_1} = 50\right)$



Réactions consécutives $\left(\rho = \frac{k_2}{k_1} = 50\right)$ Premiers instants.

On n'observe que la concentration de B est quasiment nulle et quasiment constante (à part dans les premiers instants) et que C apparaît en même temps que A disparaît.

Pour des temps suffisamment grand :

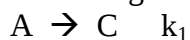
$$[A] = a_0 \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \approx \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) \approx \frac{k_1}{k_2} a_0 \exp(-k_2 t) \approx 0$$

$$[C] = a_0 - \frac{a_0}{k_2 - k_1} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \approx a_0 - \frac{a_0}{k_2 - k_1} k_2 \exp(-k_1 t) \approx a_0 (1 - \exp(-k_1 t))$$

Tout se passe comme si A se transformait en C par une réaction d'ordre 1 de constante cinétique k_1 . C'est l'étape 1 qui limite la vitesse de formation du produit C, c'est l'étape cinétiquement déterminante (ECD).

On obtient donc une variation de C qui serait analogue à celle obtenue avec le mécanisme :



2- Cas d'un intermédiaire réactionnel haut en énergie.

Cela correspond au cas énoncé précédemment en remarque ($k_2 \gg k_1$). En regardant le graphe correspondant à ce cas, on constate qu'après un temps court appelé période d'induction, la concentration en B reste à peu près constante et très voisine de 0.

Principe de Bodenstein ou Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire :

Si un intermédiaire réactionnel I possède une réactivité très grande (réactions de formation de I très lentes par rapport à ses réactions de consommation), et si on s'intéresse à la cinétique non proche de l'état initial alors on peut écrire :

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

Remarque ! ! ! !

L'A.E.Q.S ne s'applique pas à tous les intermédiaires réactionnels mais seulement à ceux ayant une durée de vie très courte. En général cela s'applique aux carbocations, aux carbanions, aux radicaux et aux espèces dont vous saurez qu'elles sont instables. Dans les autres cas cela vous sera en général précisé dans l'énoncé.

Cette approximation s'applique aux intermédiaires réactionnels hauts en énergie pour tous les mécanismes et pas seulement dans le cas de réactions consécutives.

Approximation de l'Etape Cinétiquement Déterminante (E.C.D) :

La vitesse d'une réaction est imposée par la dernière étape lente d'un mécanisme. Cette étape est l'étape cinétiquement déterminante.

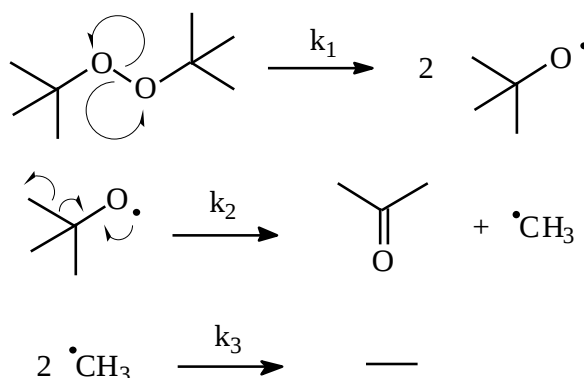
On ne pourra appliquer directement le résultat $v = v_{ECD}$, que si l'E.C.D et l'étape précédente sont consécutives. Si ce n'est pas le cas, on ne pourra qu'appliquer l'A.E.Q.S

III- Exemples de détermination de loi de vitesse à partir du mécanisme.

1- Réaction en séquence ouverte : réaction par stades.

Dans un mécanisme par stades, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, se déroulant toujours dans le même ordre.

Exemple 1 : Décomposition thermique du peroxyde de ditertiobutyle en phase gazeuse.



Expérimentalement il a été démontré que cette réaction admettait un ordre courant global de 1.

Les radicaux libres sont des espèces très réactives donc on peut leur appliquer l'A.E.Q.S :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[CH_3]}{dt} = 0 &= v_2 - 2v_3 = k_2[Me_3CO] - 2k_3[CH_3]^2 \\
 \frac{d[Me_3CO]}{dt} = 0 &= 2v_1 - v_2 = 2k_1[Me_3COOCMe_3] - k_2[Me_3CO]
 \end{aligned}$$

Il est souvent intéressant, surtout quand ça se complique, de commencer par écrire les A.E.Q.S avec les v_i , puis à l'aide de combinaisons linéaires de simplifier les équations :

$$\begin{array}{lll}
 ((1)+(2))/2 & v_3 = v_1 & [CH_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} [Me_3COOCMe_3] \\
 (2) & v_2 = 2 v_1 & [Me_3CO] = \frac{2k_1}{k_2} [Me_3COOCMe_3]
 \end{array}$$

La vitesse de la réaction est donc en prenant successivement les différentes définitions possibles

$$\begin{aligned}
 v &= -\frac{d[Me_3COOCMe_3]}{dt} = k_1[Me_3COOCMe_3] \\
 v &= \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3[CH_3]^2 = k_1[Me_3COOCMe_3] \\
 v &= \frac{1}{2} \frac{d[CH_3OCH_3]}{dt} = \frac{1}{2} k_2[Me_3CO] = k_1[Me_3COOCMe_3]
 \end{aligned}$$

Les intermédiaires réactionnels étant hauts en énergie, on obtient la même expression de vitesse quel que soit le composé chimique pris en référence pour la définir. Il n'y a pas d'accumulation d'intermédiaire réactionnel dans le milieu. C'est normal puisqu'on a pu leur appliquer l'A.E.Q.S.

L'étape (1) crée deux radicaux, l'étape (2) conserve le nombre de radicaux et l'étape (3) consomme deux radicaux. Il est donc normal d'obtenir en appliquant l'A.E.Q.S à chaque radical d'obtenir $v_3 = v_1$. En effet cette approximation correspond à une concentration en chaque radical constante donc à une constante en radicaux, toutes espèces confondues constante, c'est-à-dire que si un radical est créé par une étape, une autre étape doit consommer un radical.

2- Réaction en séquence fermée : réaction en chaîne.

Dans un mécanisme en chaîne, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, dont certains peuvent se répéter indépendamment du ou des premiers processus et du ou des derniers.

Exemple 2 : Synthèse thermique de l'acide bromhydrique HBr.

Bilan : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$

Mécanisme :

Amorçage : $\text{Br}_2 + \text{M}^* \rightarrow 2 \text{Br} + \text{M} \quad k_1$

Propagation : $\begin{array}{l} \text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H} \quad k_2 \\ \text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2 \quad k_{-2} \\ \text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br} \quad k_3 \end{array}$

Rupture : $2 \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}^* \quad k_{-1}$

La phase d'amorçage peut comporter plusieurs étapes élémentaires. Dans cette phase à part la première étape, les autres correspondent plutôt à des phases de transfert. Parfois certains intermédiaires réactionnels produits lors de l'amorçage n'apparaissent pas dans les étapes de propagation car ils donnent des produits en quantité mineure par rapport aux produits obtenus lors des étapes de propagation.

La proportion des produits mineurs éventuels obtenus lors des phases d'amorçage et de rupture dépend des vitesses relatives de ces étapes par rapport à la vitesse de propagation.

On parle parfois pour l'étape (-2) d'étape d'inhibition, car elle correspond à un retour en arrière.

On définit en général la vitesse à l'aide de l'espèce chimique qui apparaît le moins de fois sauf si on a une raison particulière de faire autrement. Ici on définit par exemple la vitesse par rapport à la vitesse d'apparition du dihydrogène. De toute façon quelque soit la définition choisie le résultat sera le même car les intermédiaires réactionnels sont haut en énergie :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = v_2 - v_{-2}$$

$$v = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] - k_{-2}[\text{H}][\text{HBr}]$$

Il nous manque donc les concentrations en H et Br, intermédiaires réactionnels hauts en énergie.

On applique l'A.E.Q.S aux deux radicaux H et Br car ils sont très instables :

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 \quad \text{(i)}$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_{-2} + v_3 - 2v_{-1} \quad \text{(ii)}$$

Et on obtient par combinaison linéaire de ces deux équations :

$$\text{(i)+(ii)} \quad 2v_1 = 2v_{-1} \quad [Br] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \quad \text{(iii)}$$

$$\text{(i) et (iii)} \quad [H] = \frac{k_2[H_2][Br]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} = \frac{k_2[H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2}$$

D'où :

$$v = k_3[Br_2][H] = k_2k_3\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3 + k_{-2} \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

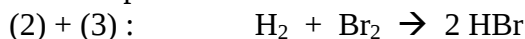
Expérimentalement il a été trouvé un ordre initial de 1 pour H₂ et 0,5 pour Br₂. Cela correspond bien à la loi cinétique théorique :

$$v = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

Par ailleurs cela correspond à la forme de la loi courante sans ordre donnée pour cette réaction dans le chapitre précédent.

Remarque 1 :

Le bilan (ou bilan majeur) est obtenu par combinaison linéaire des étapes de propagation :



Pour ce mécanisme, il n'y a pas de bilan mineur car la rupture est l'inverse de la propagation, donc en faisant [(1) + (4)] / 2 + (2) + (3), on obtient le même bilan.

Remarque 2 :

Si on avait défini la vitesse par rapport à la vitesse de disparition du dibrome, on aurait dans ce cas obtenu la même chose car ici la rupture est l'inverse de la propagation, mais ce n'est pas toujours le cas.

$$v = -\frac{d[Br_2]}{dt} = v_1 + v_3 - v_{-1} = v_3 = v_2 - v_{-2} = -\frac{d[H_2]}{dt}$$

Remarque 3 :

On peut définir la longueur de chaîne, qui correspond au nombre moyen de fois où les étapes de propagation (cycle ou boucle de propagation) se font entre un amorçage et une rupture.

La longueur de chaîne correspond donc au rapport entre la vitesse de propagation et la vitesse d'amorçage (hors programme) :

$$L = \frac{v_p}{v_a} = \frac{v_3}{2v_1} = \frac{v}{2v_1} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}}{2k_1[Br_2][M]}$$

Expression complexe pas facile à analyser.

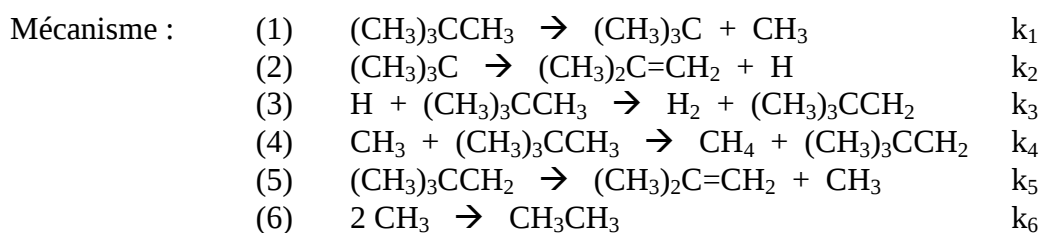
Remarque 4 :

Dans le mécanisme de synthèse d'HBr, l'étape de recombinaison de deux radicaux est trimoléculaire alors que dans la décomposition thermique du peroxyde de ditertiobutyle celle-ci est bimoléculaire.

Lors d'une étape élémentaire de ce type, on part de deux entités hautes en énergie et on arrive à une espèce stable. Le surplus d'énergie récupéré en fin d'étape se retrouve sous différentes formes, en particulier sous forme de vibration des liaisons et de rotation autour des liaisons simples.

Dans le cas de la recombinaison de deux radicaux brome, l'énergie se retrouve dans la vibration de la liaison Br-Br or cette énergie est forcément suffisante pour provoquer la rupture de la liaison. Une recombinaison bimoléculaire de deux radicaux Br n'est donc pas efficace. Il est donc nécessaire qu'une troisième molécule intervienne pour capter une partie de l'énergie excédentaire.

Le cas de la recombinaison de deux radicaux méthyle est différente puisque l'énergie libérée par la formation de la liaison C-C se répartit entre les différentes vibrations de liaison possible (C-C, C-H) et la rotation autour de la liaison simple C-C.

Autre exemple : pyrolyse du néopentane.

a- Identifier les différentes étapes de ce mécanisme en chaîne (amorçage, transfert, propagation, rupture).

b- En déduire le bilan de cette réaction. Remarquer alors l'obtention de produits mineurs.

c- Justifier pourquoi l'A.E.Q.S peut être appliquée aux intermédiaires réactionnels.

d- En déduire l'expression de la vitesse de disparition du néopentane.

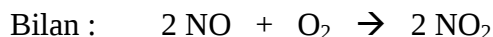
e- En observant les deux termes de l'expression précédente, justifier que cette réaction admette un ordre. Montrer alors qu'en choisissant habilement une autre définition de la vitesse de réaction, on puisse directement trouver l'expression simplifiée de la vitesse de réaction.

f- En déduire l'expression de l'énergie d'activation de cette réaction en fonction des énergies d'activation des différentes étapes E_{ai} .

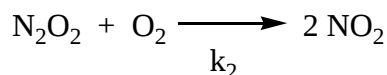
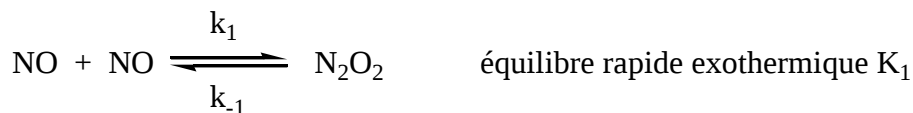
g- Ecrire le bilan mineur de cette réaction, expliquant la production de produits mineurs.

h- Trouver l'expression de la longueur de chaîne et commenter les différents termes.

Résolution :

3- Cas où il y a un pré-équilibre rapide avant l'ECD.Exemple 3 : Oxydation du monoxyde d'azote.

Mécanisme :

L'équilibre est atteint en permanence donc : $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$$

On obtient donc :
$$v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Remarque :

Il ne faut pas définir une vitesse de réaction avec un composé intervenant dans un équilibre rapide sinon on obtiendra une vitesse de réaction nulle.

Cette réaction est un exemple de réaction dont la vitesse diminue avec une augmentation de température. L'équilibre rapide est exothermique donc une élévation de température défavorisera cet équilibre dans le sens écrit (loi de modération). La concentration en N_2O_2 sera donc d'autant plus faible que la température sera élevée. La vitesse de la deuxième étape pourra donc être plus faible si l'influence de la température sur l'équilibre est plus importante que l'influence sur la constante cinétique de la deuxième étape.

La constante de l'équilibre peut d'ailleurs s'exprimer en fonction des constantes cinétiques. En effet à l'équilibre :

$$v_1 = v_{-1}$$
$$K_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} \exp\left(-\frac{E_{a1} - E_{a-1}}{RT}\right)$$

On a donc $E_{a-1} > E_{a1}$.

La constante de la réaction est :

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = A_2 \frac{A_1}{A_{-1}} \exp\left(-\frac{E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}}{RT}\right)$$

On a donc $E_{a-1} > E_{a1} + E_{a2}$.

IV- Conclusion.

Nous avons donc donné une interprétation microscopique de la réactivité chimique. Cette interprétation microscopique est validée par l'expérience :

Afin de déterminer les mécanismes des réactions chimiques, il faut tout d'abord emmagasiner un certain nombre de résultats expérimentaux concernant les structures éventuelles des intermédiaires réactionnels et la loi de vitesse. Puis après avoir postulé un mécanisme, on vérifie son adéquation avec les résultats expérimentaux. D'autres résultats expérimentaux comme les informations stéréochimiques peuvent aussi contribuer à valider un mécanisme.

Les études cinétiques sont très utilisées pour l'étude des réactions en chimie organique, ainsi qu'en industrie afin d'avoir des réactions très efficaces en maintenant un rendement suffisant et un temps de réaction pas trop long.

Un moyen d'accélérer une réaction est par ailleurs la catalyse homogène ou hétérogène mais qui demande pour chaque réaction de trouver le bon catalyseur et d'affiner son utilisation.