

Cinétique
chimique

Chapitre 3

Réactions composées, partie 1

Au **chapitre 1**, on a appris à déterminer l'ordre d'une réaction se déroulant dans un système macroscopique grâce à des méthodes expérimentales. On s'était alors placé dans un cadre simplificateur : « la transformation étudiée était censée être modélisée par une unique réaction se déroulant dans le système ».

Or au **chapitre 2**, on a vu que, souvent, les réactions se déroulaient en plusieurs étapes au niveau microscopique (apparition d'intermédiaires réactionnels). Ce qui signifie donc qu'en réalité, ce n'est pas une mais bien **plusieurs réactions qui se déroulent simultanément dans le système** !

Dans ce chapitre, on va essayer de **faire le lien** entre ces deux approches : comment relier la loi de vitesse constatée expérimentalement pour une réaction macroscopique à son mécanisme réactionnel ?

I - Écriture des équations différentielles

I.1 Cas général de réactions simultanées

On pose tout d'abord le problème sur un exemple.

Soit un système (homogène, de volume $V = Cte$) dans lequel se produit une transformation modélisée par deux réactions macroscopiques se déroulant dans le sens direct :



Rappeler la définition de l'avancement volumique, puis faire un bilan de matière de ces deux réactions simultanées en fonction des avancements x_1 et x_2 .

Définir les vitesses v_1 et v_2 à partir des avancements volumiques x_1 et x_2 :

En déduire les évolutions temporelles de A, B, C, D, E en fonction des vitesses v_1 et v_2 :

Généralisation :

Soit un système dans lequel se déroulent N réactions simultanées, numérotées de $k = 1 \dots N$, et v_k la vitesse de la réaction k :

Pour toute espèce chimique X apparaissant dans les diverses équations :

$$\frac{d[X]}{dt} =$$

I.2 Cas des mécanismes réactionnels : composition d'actes élémentaires

a) Un mécanisme réactionnel... ce sont des réactions simultanées !

Lorsqu'un mécanisme se déroule dans un système, cela veut dire que tous les actes élémentaires qui le constituent se déroulent simultanément dans le système... un très grand nombre de fois !..

Soit le mécanisme suivant (deux actes élémentaires)

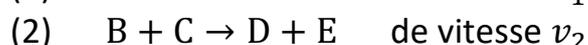


Que représentent ces équations ? Quel est le statut de C ? Rappeler les moléculaires...

Mais si on prend l'ensemble de tous les processus élémentaires (1) qui se déroulent pendant une durée donnée dans tout le système macroscopique, alors on peut associer à (1) et (2) leurs réactions « macroscopiques » équivalentes.

(N.B. Même si on pourrait en théorie le faire, on ne change jamais les nombres stœchiométriques de l'acte élémentaire sous-jacent... pour ne pas perdre l'information sur la molécularité, essentielle pour la suite !)

On peut donc associer à tout acte élémentaire la réaction macroscopique correspondante... et donc sa vitesse. Bref, un mécanisme, c'est aussi un système d'équations macroscopiques simultanées comme on l'a envisagé au paragraphe précédent :



Dans ce cas, C est l'intermédiaire réactionnel, considéré en tant qu'espèce chimique.

Les variations de concentration de chaque espèce chimique, intermédiaires y compris, s'expriment donc par la loi de composition des vitesses.

Exercice : écrire les variations temporelles des concentrations du réactif Br_2 et de l'intermédiaire Br^\bullet lorsque le mécanisme de l'exercice 2.III) se déroule dans un système :

... on peut faire de même pour tous les réactants et tous les intermédiaires réactionnels...

b) Loi de vitesse d'un acte élémentaire

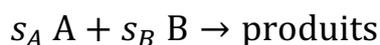
On rappelle la loi fondamentale concernant les actes élémentaires :

Loi de van't Hoff :

Pour un acte élémentaire, l'ordre est égal à la molécularité.

(c'est-à-dire : ordres partiels égaux aux molécularités partielles ; ordre global égal à la molécularité globale)

Autrement dit, **pour un acte élémentaire** d'équation :



La loi de vitesse de cette réaction considérée macroscopiquement est :

$$v =$$

La loi de van't Hoff est absolument fondamentale.

Car si connaissant la loi de vitesse de chaque réaction et la façon dont elles se combinent, alors on peut en déduire le système d'équations différentielles que vont suivre les concentrations du système... et donc, en résolvant le système, prévoir par le calcul toutes les évolutions temporelles que l'on va observer !

Application à l'exercice 2.III :

Cependant, un problème majeur va se poser pour la majorité des mécanismes réactionnels, lequel ?...

On peut s'en sortir de manière approchée par une approche numérique... mais cela reste complexe, et nécessite l'utilisation d'un ordinateur !

Rappeler le nom de la méthode numérique couramment utilisée pour résoudre des équations différentielles de manière approchée, ainsi que le principe de cette méthode.

Remarque : dans ce cours, on va utiliser un logiciel dédié, ChimGene, qui pose et résout les équations différentielles numériquement pour un mécanisme donné en entrée.

Dans la suite de ce chapitre, on va rechercher des **situations « modèle »**, que l'on rencontre très souvent dans le déroulement des mécanismes, et qui conduisent à des simplifications très judicieuses.

Cela permettra de mieux comprendre quelles sont les étapes cruciales des mécanismes réactionnels, et permettra aussi souvent de trouver rapidement une loi de vitesse approchée, sans avoir besoin de recourir à une méthode de résolution numérique.

Les situations « modèle » sont les suivantes :

- les réactions « renversables » : paragraphe II ;
- les réactions « successives » : paragraphe III ;
- les réactions « parallèles » : paragraphe IV.

II - Réactions renversables

On commence par envisager le **cas de deux étapes élémentaires renversables.**

Écrire le mécanisme et dessiner un profil énergétique.

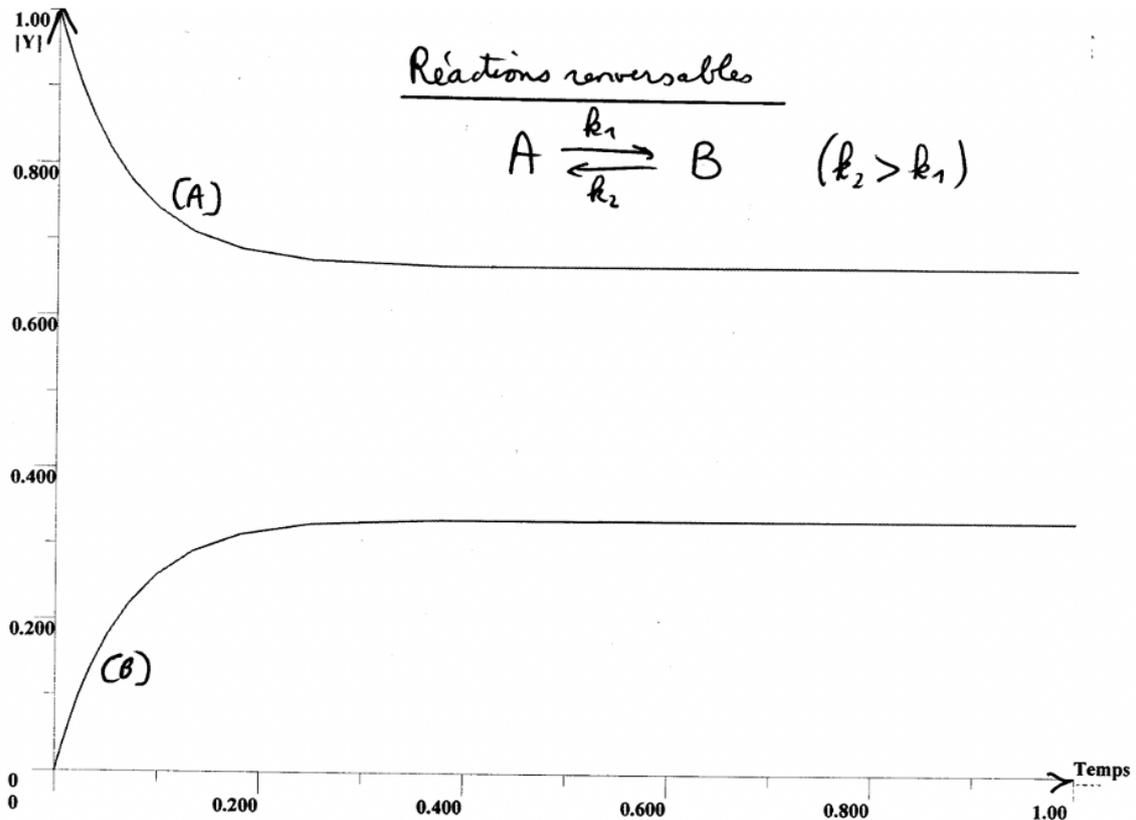
II.1 Étude d'un cas modèle

Poser le système d'équations différentielles correspondant à ce mécanisme :

En réalité, ces deux équations sont équivalentes, et leur résolution analytique n'est pas très compliquée... mais on va faire tout de même une résolution numérique, par commodité.

On utilise en cours le logiciel ChimGene. Les courbes fournies sont tirées d'un logiciel équivalent plus ancien, Cinewin.

Exemple de résultats : document 1, partie A



C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

A	+	+	> B	+	+
B	+	+	> A	+	+

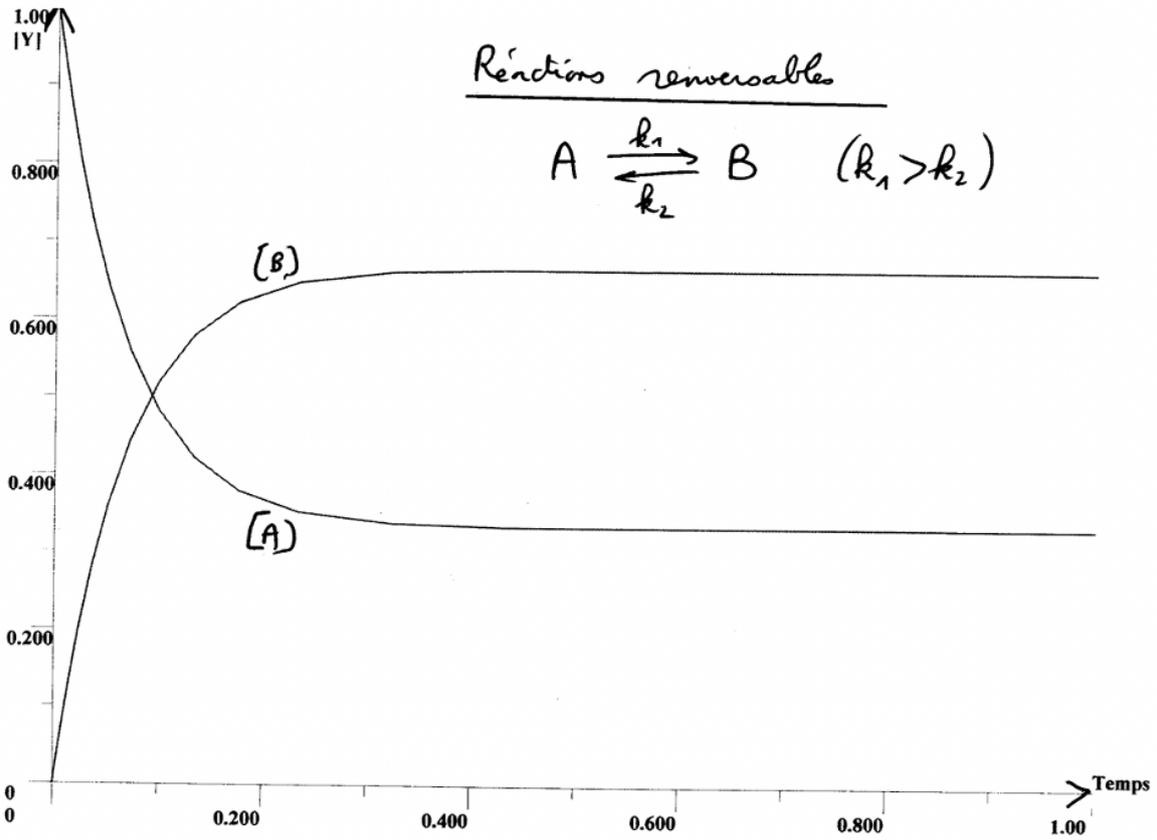
k1 = 5.00

k2 = 10.0

[A]_i = 1.00

[B]_i = 0

Tmax : 1.00



C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

A	+	+	> B	+	+
B	+	+	> A	+	+
k1 = 10.0				k2 = 5.00	
[A]i		= 1.00		[B]i	= 0
Tmax : 1.00					

Commentaires de ces courbes ?

Aurait-on pu prévoir ces évolutions, et notamment la situation « aux temps longs », avec un raisonnement simple, sans résoudre aucune équation différentielle ?..

II.2 Établissement d'un équilibre chimique

On généralise le résultat précédent :

Dans un système de deux actes élémentaires renversables $s_A A + s_B B \rightleftharpoons s_C C \dots$

Faire le lien avec la loi de Guldberg et Waage !

Extensions

- Tout d'abord, que va-t-il se passer si les constantes cinétiques k_1 et k_2 deviennent « très grandes » ? (par exemple, pour des réactions d'énergie d'activation très faibles) :

Augmenter les valeurs de k_1 et k_2 et constater...

Conclusion : qu'appelle-t-on un équilibre « rapide » ou « quasi-instantané » ?
Qu'appelle-t-on le « temps d'induction » ?

- On introduit alors l'approximation de l'équilibre rapide sur un mécanisme plus complexe...

Soit un système $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

Écrire $\frac{d[B]}{dt}$ par combinaison des vitesses v_1 , v_2 et v_3

Que se passe-t-il si v_1 et v_2 sont très grandes (comme dans le cas précédent) mais que ce n'est pas le cas pour v_3 ?

Prendre un exemple avec le logiciel et le commenter...

Analysons la situation...

1^{ère} phase : le régime transitoire

Montrer que $\frac{d[B]}{dt}$ se simplifie... quelle situation retrouve-t-on ?..

2^{ème} phase : le quasi-équilibre

Que peut-on dire alors de v_1 et de v_2 ? Donc du rapport $[B]/[A]$?

... et de $\frac{d[B]}{dt}$???

Généralisation : approximation de l'équilibre rapide

Schéma de la situation

Dans ce cas ...

III - Réactions successives

Soit un mécanisme constitué de deux actes élémentaires successifs : A se décomposant en l'intermédiaire B, puis B se décomposant en C.

Écrire ce mécanisme :

... puis dessiner un profil énergétique dans un cas quelconque (il n'y a pas une des deux réactions qui soit nettement plus facile que l'autre) :

Commenter la courbe cinétique de B :

Vitesse initiale de formation de B :

Que se passe-t-il au maximum de [B] ?

Commenter la courbe cinétique de C :

Vitesse initiale de formation de C ?

Que se passe-t-il quand [B] atteint son maximum ?

... et vers quelle valeur tend [C] aux temps longs ?

Pourrait-on modéliser ce système « comme si » il n'y avait qu'une seule réaction $A=C$?..

III.2 Étape cinétiquement déterminante (ECD)

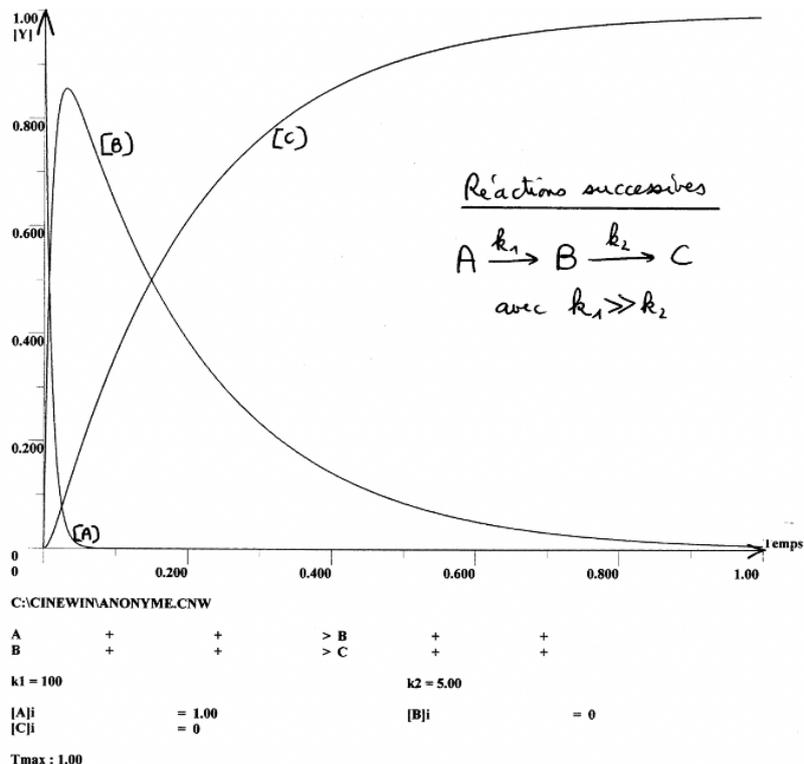
Dans l'étude générale précédente, on a fait l'hypothèse que les deux étapes de ce mécanisme avaient des constantes cinétiques du même ordre de grandeur.

Mais il arrivera souvent que les étapes d'un mécanisme soient des réactions de nature différente, qui n'ont aucune raison d'avoir des constantes cinétiques voisines !

a) Que se passe-t-il si $k_1 \gg k_2$?

Faire un profil énergétique compatible avec cette situation :

Choisir des constantes cinétiques vérifiant cette situation dans le logiciel de résolution numérique. On obtient :



Décrire « qualitativement » ce qui se passe. Comment pourrait-on modéliser simplement cette transformation ?

Dans ce cas, on dit que la deuxième étape est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.

Cela signifie que si C n'est pas produit plus vite, c'est à cause de la deuxième étape. La vitesse de formation de C n'est quasiment dépendante que de la valeur de k_2 .

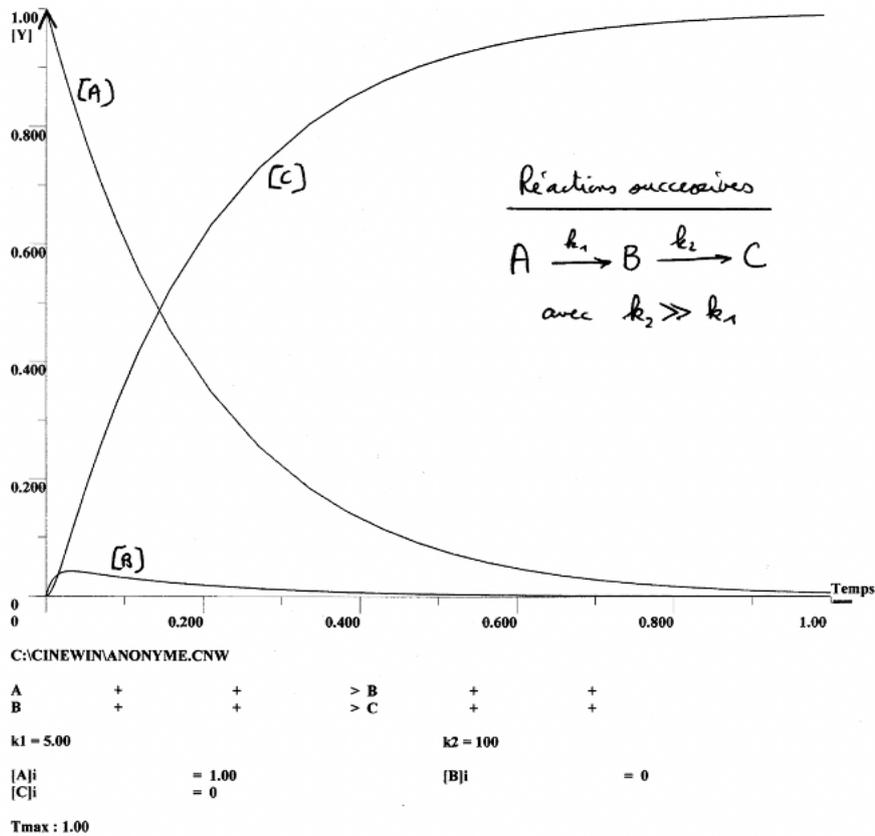
Pour accélérer la formation de C, il ne sert à rien de chercher à augmenter k_1 !

Remarque : cette situation n'est pas très fréquente, car cela suppose que A est un réactif particulièrement instable au départ...

b) Que se passe-t-il si $k_2 \gg k_1$?

Faire un profil énergétique compatible avec cette situation :

Choisir des constantes cinétiques vérifiant cette situation dans le logiciel de résolution numérique. On obtient :



Décrire qualitativement ce qui se passe.

Que peut-on dire de la concentration de B par rapport à celle de A et C ?

Que peut-on dire de la vitesse $\frac{d[B]}{dt}$ par rapport aux vitesses $\frac{d[A]}{dt}$ et $\frac{d[C]}{dt}$?

Que peut-on en déduire quant aux vitesses v_1 et v_2 ?

Dans ce cas, on dit que la première étape est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.

Autrement dit :

La réaction la plus difficile est la (1). **La vitesse (2) est limitée, est déterminée par la vitesse (1).**

Si C n'est pas formé plus vite... c'est parce que l'intermédiaire B n'est pas formé assez vite ! La vitesse de formation de C (v_2) est tributaire de la vitesse de la réaction qui crée B (v_1) : $v_2 = v_1$.

Important :

On dit que B atteint un régime quasi stationnaire : B varie mais ses variations sont imperceptibles par rapport aux variations de A et de C.

Pourrait-on alors, **en régime quasi-stationnaire**, modéliser la réaction par $A=C$? avec quelle constante cinétique ?

Cette situation est extrêmement fréquente en chimie, elle se produit pour tous les intermédiaires instables, c'est-à-dire qui sont détruits beaucoup plus facilement qu'ils sont formés.

D'où la généralisation sous la forme d'une puissante approximation, qui va permettre de résoudre grâce à ce raisonnement chimique de nombreux mécanismes a priori complexes, sans avoir recours à la résolution d'équations différentielles ! C'est « l'**AEQS** » !

III.3 Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

Énoncé de l'AEQS (exposée par Bodenstein en 1913) :

Lorsqu'un intermédiaire **très réactif** I apparaît lors d'un mécanisme, sa concentration reste très faible devant celle des réactifs et produits. Après une durée très courte appelée « temps d'induction », [I] atteint un régime quasi-stationnaire, c'est-à-dire que I est produit et détruit sensiblement à la même vitesse.

Attention : avant d'appliquer l'AEQS à un intermédiaire, bien vérifier qu'il est particulièrement instable (par exemple, c'est un radical libre), ou qu'il y a une raison qui justifie que sa concentration reste infime dans le milieu.

Comment appliquer l'AEQS ?

Pour chaque IR très réactif identifié, on écrit $\frac{d[I]}{dt}$ avec la loi de composition des vitesses :

On peut « séparer » les réactions en deux catégories : celles qui produisent I (indice j) et celles qui le détruisent (indice k).

L'AEQS implique donc une relation entre les vitesses du mécanisme, qui va être précieuse pour simplifier notre résolution :

On voit des exemples d'application dans le paragraphe suivant.

III.4 Applications ; validation ou rejet d'un mécanisme supposé

La connaissance d'un mécanisme réactionnel est essentielle pour « comprendre » comment une réaction se déroule, et connaître les différents facteurs qui l'influencent.

Comment trouve-t-on le mécanisme d'une réaction ?..

Un mécanisme réactionnel doit être confirmé, validé par l'expérience.

La cinétique est un outil extrêmement utile pour cela.

La démarche est la suivante :

Dans les exercices, vous allez apprendre à « résoudre » un mécanisme, c'est-à-dire à déterminer la loi de vitesse macroscopique qu'il implique. Pour cela, l'utilisation de l'approximation de l'équilibre rapide et/ou de l'AEQS vont être des outils extrêmement précieux.