

CINÉTIQUE CHIMIQUE

chapitre 2

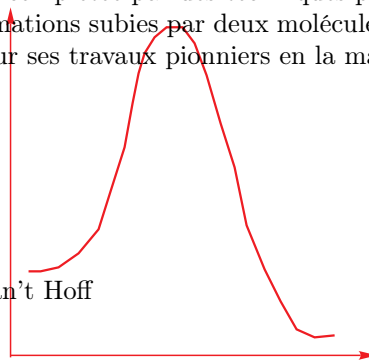
Mécanismes réactionnels

Dans le chapitre précédent, on a considéré la cinétique à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire en étudiant la vitesse à laquelle un ensemble d'un grand nombre de molécules entre en réaction. Bien évidemment, la réaction d'une mole de molécules résulte d'un très grand nombre de transformations de molécules individuelles. Plus les transformations individuelles de molécules sont fréquentes, plus la vitesse macroscopique est grande. Il est donc logique de chercher un lien entre la vitesse des transformations à l'échelle moléculaire et la vitesse macroscopique de réaction. C'est ce qui fait l'objet de ce chapitre.

Corollairement, on montrera que la loi de vitesse d'une réaction est reliée à la façon dont la réaction se déroule à l'échelle moléculaire, autrement dit à son **mécanisme** : dans quel ordre les rencontres ont lieu, par quels composés intermédiaires on passe, etc. La cinétique à long temps a été la technique de choix pour élucider les mécanismes de réaction. Elle est maintenant complétée par des techniques plus poussées qui permettent de suivre « en direct » à l'aide de laser les transformations subies par deux molécules en réaction ; le prix Nobel de chimie a récompensé Ahmed Zewail en 1999 pour ses travaux pionniers en la matière.

Plan du chapitre.

1. Réactions simples
 - 1.1 Acte élémentaire
 - 1.2 Molécularité
 - 1.3 Étude des réactions simples ; loi de Van't Hoff
 - 1.4 Acte élémentaire et bilan réactionnel
2. Réactions complexes
 - 2.1 Définition et exemples
 - 2.2 Intermédiaire réactionnel
 - 2.3 Principe du moindre changement de structure
3. Étude des mécanismes réactionnels
 - 3.1 Étape cinétiquement déterminante
 - 3.2 Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS)
 - 3.3 Exemple de réactions à séquence ouverte avec ordre
 - 3.4 Exemple de réaction à séquence ouverte sans ordre
 - 3.5 Cas où un équilibre intervient
 - 3.6 Réactions à séquence fermée, ou réactions en chaîne
4. Théorie du complexe activé
 - 4.1 Théorie des collisions
 - 4.2 Courbe d'énergie potentielle d'une molécule
 - 4.3 Surface d'énergie potentielle d'un système en réaction
 - 4.4 État de transition et chemin réactionnel
 - 4.5 Principe de réversibilité microscopique
 - 4.6 Relation avec les facteurs cinétiques et la loi d'Arrhenius
 - 4.7 Intermédiaire réactionnel et état de transition
5. Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique
 - 5.1 Position du problème
 - 5.2 Obtention du produit thermodynamique ou du produit cinétique



certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Réactions simples.

1.1 Acte élémentaire.

Considérons la transformation d'une molécule (ou d'un groupe de molécules) en une autre molécule (ou un autre groupe de molécules), autrement dit un processus chimique au niveau moléculaire. Si ce processus se fait des réactifs aux produits sans passage par aucune espèce intermédiaire détectable, on dit qu'il s'agit d'un **acte élémentaire**, ou d'une **étape élémentaire**, ou encore d'un **processus élémentaire**. Un acte élémentaire est donc un processus qu'il n'est pas possible de décomposer en deux processus plus simples.

Cette notion dépend des techniques d'étude. En effet, ne pas détecter d'intermédiaire ne signifie pas qu'il n'y en a pas. Cependant, les techniques actuelles d'analyse permettent de suivre des processus extrêmement courts (de l'ordre de la picoseconde) ; à de telles échelles de temps, on peut présumer que si on ne détecte pas d'intermédiaire, c'est qu'il n'y en a pas.

Il est maintenant possible de faire réagir isolément une *unique* molécule avec une autre *unique* molécule, et de suivre le déroulement de la réaction dans le temps très court durant lequel elle se fait ; c'est l'objet des travaux d'Ahmed Zewail.

1.2 Molécularité.

La **molécularité** d'un acte élémentaire est le **nombre de particules** qui réagissent effectivement au cours de cet acte. C'est donc nécessairement un **nombre entier**.

Des actes élémentaires **monomoléculaires** ou unimoléculaires, c'est-à-dire de molécularité égale à 1 existent. Les actes élémentaires de molécularité 2, ou **bimoléculaires** sont les plus fréquents. On connaît quelques actes élémentaires de molécularité 3 (trimoléculaires).

En revanche, on ne connaît aucun acte élémentaire de molécularité supérieure ou égale à 4. En effet, il est très peu probable que 4 particules se rencontrent au même instant dans le milieu réactionnel, et encore moins qu'elles soient correctement positionnées pour réagir toutes les unes avec les autres.

1.3 Étude des réactions simples ; loi de Van't Hoff.

Une réaction simple est une réaction qui se déroule en un **unique acte élémentaire**. Dans ce paragraphe, on présente des exemples de réactions simples de différentes molécularité, et on cherche à déterminer comment varie la vitesse d'un acte élémentaire en fonction de la concentration des réactifs qui y participent.

1.3.1 Réactions simples monomoléculaires.

Une réaction simple monomoléculaire est un processus élémentaire au cours duquel une molécule A réagit isolément. Il existe deux types de réactions unimoléculaires :

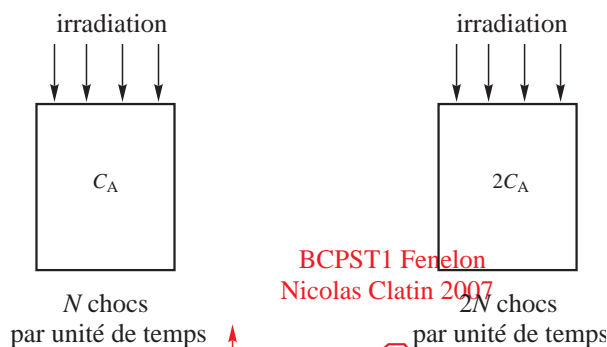
- certaines réactions de décomposition, au cours desquelles une molécule est détruite en deux fragments, comme la dissociation d'une molécule de dichlore en deux atomes de chlore : $\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Cl}_{(g)}^{\bullet}$, où \bullet représente un électron célibataire ;
- certaines réactions d'isomérisation, par lesquelles une molécule se réarrange en une molécule isomère, comme la conversion de l'acide maléique en acide fumarique :



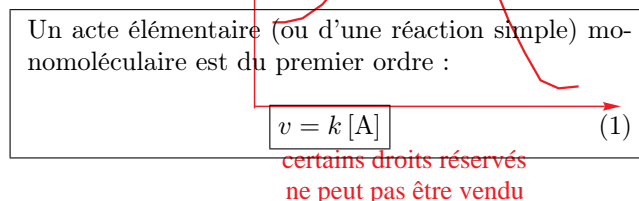
Si la molécule réagit isolément, on peut se demander d'où vient l'énergie nécessaire à la réaction. Elle ne peut pas être apportée par chauffage (réaction activée thermiquement) ; en effet, fournir de l'énergie par chauffage signifie augmenter l'agitation des molécules, donc leur énergie cinétique, et de ce fait augmenter l'énergie transférée au cours de chocs entre particules. Or, qui dit choc dit acte bimoléculaire. L'énergie ne peut être apportée que par irradiation lumineuse (on parle de réaction activée photochimiquement) ; l'énergie est transférée lors de l'absorption d'un photon par la molécule.

On peut se demander pourquoi un transfert d'énergie lumineuse n'est pas d'un acte bimoléculaire, puisqu'il implique la rencontre entre un photon et une molécule. D'une part, le photon n'est pas une particule qui est mélangée avec les autres dans le milieu réactionnel; on irradie le système par une source *extérieure* de lumière. D'autre part, on travaille la plupart du temps avec une source qui fournit un flux de photons constant (source d'intensité lumineuse constante). En conséquence, la quantité de photons qui traverse le milieu par unité de temps apparaît comme une *constante* extérieure au milieu réactionnel.

Considérons un milieu réactionnel de volume constant contenant une molécule A susceptible de réagir selon une réaction simple monomoléculaire. La concentration C_A de A étant donnée, on irradie le milieu à l'aide d'une lampe. Le nombre de molécules qui réagit par unité de temps est N .



Supposons qu'on réalise la même expérience en doublant la concentration de A, l'irradiation étant inchangée (même lampe). La probabilité de rencontre entre une molécule A et un photon par unité de temps est double par rapport au cas précédent, car chaque photon a deux fois plus de chance de rencontrer une molécule A sur son trajet à travers l'enceinte. Autrement dit, la vitesse de réaction double lorsque la concentration double.



L'intensité lumineuse est incluse dans la constante k . La plupart du temps, le flux de photons à travers le milieu est très grand, et n'est donc pas le facteur limitant la probabilité de chocs entre un photon et une molécule (c'est une sorte de dégénérescence de l'ordre par rapport aux photons). On peut aussi faire apparaître explicitement l'intensité lumineuse I_0 en écrivant $v = k' I_0 [A]$, avec $k = k' I_0$.

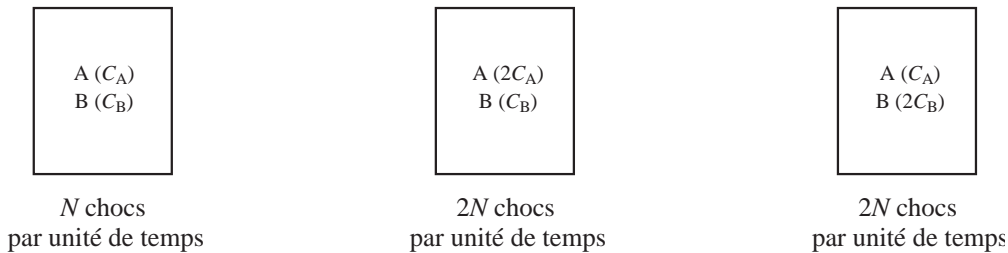
1.3.2 Réactions simples bimoléculaires.

Un exemple classique de réaction simple bimoléculaire est la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2), une classe de réaction très importante en chimie organique. Dans cette réaction, le nucléophile (ici l'ion hydrogénosulfure) vient se substituer, en une seule étape élémentaire, à un atome d'halogène (ici le brome) d'un halogénoalcane. La rupture de la liaison C-Br se fait simultanément à la formation de la liaison C-S.



Comment la vitesse d'une réaction bimoléculaire $A + B \rightarrow$ produits, dépend-elle des concentrations des espèces mises en jeu? Il est évident que la réaction entre une molécule A et une molécule B ne peut se produire que si les deux molécules se rencontrent. La vitesse de réaction, liée au nombre de molécules A et B qui réagissent par unité de temps, est donc proportionnelle au nombre de chocs entre A et B par unité de temps. Considérons un volume V constant, contenant A et B aux concentrations C_A et C_B ; soit N le nombre de chocs

entre A et B par unité de temps. Si on double la concentration de A, celle de B restant constante, une molécule B donnée a deux fois plus de chance d'entrer en collision avec une molécule A ; le nombre de chocs entre A et B est donc $2N$. Inversement, si on double la concentration de B, celle de A étant inchangée, une molécule A a deux fois plus de chance de rencontrer une molécule B par unité de temps.



Ceci signifie que la vitesse de la réaction est proportionnelle à C_A si C_B est constante, et proportionnelle à C_B si C_A constant maintenue constante.

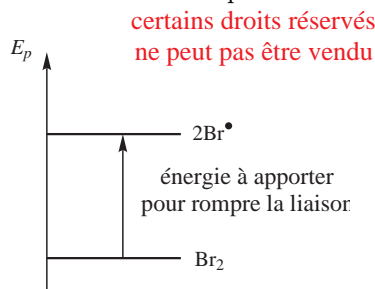
Un acte élémentaire (ou d'une réaction simple) bi-moléculaire est du deuxième ordre
 Berthelot-Fenelon
 Nicolas Clatin 2007

$$v = k [A] [B] \quad (2)$$

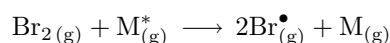
Dans le cas où il s'agit d'une réaction simple de la forme : $A + A \rightarrow$ produits, la vitesse s'obtient directement à partir de la relation précédente :

$$v = k [A]^2 \quad (3)$$

Il est intéressant de noter qu'une réaction dont l'équation-bilan met en jeu une seule molécule de réactif peut être bimoléculaire. Considérons la dissociation d'une molécule diatomique en deux atomes libres, par exemple $\text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Br}_{(g)}^\bullet$. Cette réaction nécessite de l'énergie ; en effet, le système constitué des deux atomes libres est moins stable que le système constitué des deux atomes liés par une liaison covalente.



On a vu que la réaction est monomoléculaire si l'activation se fait par voie photochimique. En revanche, si la réaction est activée thermiquement, l'énergie est transférée au cours d'un choc entre la molécule de Br_2 et une autre molécule du milieu réactionnel ; c'est alors un acte élémentaire bimoléculaire. La molécule qui apporte l'énergie peut être n'importe quelle molécule M du milieu, du moment qu'elle est susceptible de transférer l'énergie nécessaire. L'acte élémentaire s'écrit alors :



où l'astérisque signifie que la molécule possède de l'énergie qui est cédée au cours du processus. La loi de vitesse correspondante est :

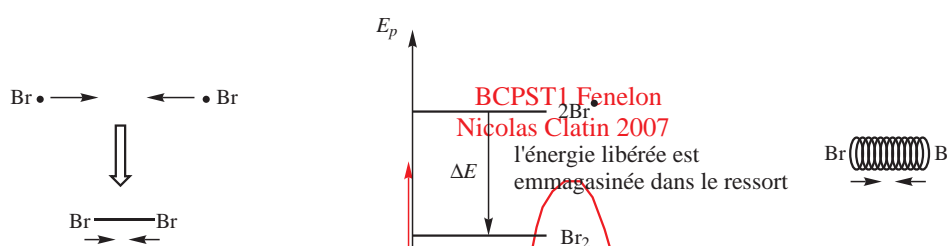
$$v = k [\text{Br}_2] [\text{M}] \quad (4)$$

avec $[M]$ la concentration totale en molécule dans le milieu réactionnel. Dans le cas où la seule espèce présente est Br_2 , la réaction se fait lors d'un choc entre deux molécules de HBr , l'une cédant de l'énergie à l'autre; la loi de vitesse est alors :

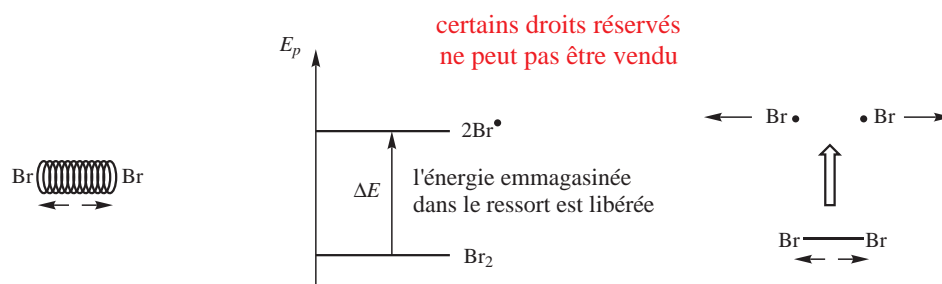
$$v = k [\text{Br}_2]^2 \quad (5)$$

1.3.3 Réactions simples trimoléculaires.

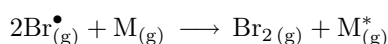
La probabilité d'un acte élémentaire trimoléculaire est notablement plus faible que celle d'un acte bimoléculaire; en conséquence, ils sont beaucoup plus rares. On ne connaît en réalité qu'une seule classe d'actes élémentaires trimoléculaires : la recombinaison d'atomes. Considérons la réaction de formation du dibrome à partir de deux atomes de brome : $2\text{Br}_{(g)}^{\bullet} \rightarrow \text{Br}_{2(g)}$. Lors de la réaction, la distance entre les deux atomes de brome diminue, jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment proches pour que la liaison commence à se former. Cependant, les deux atomes ne peuvent s'arrêter instantanément, et continuent de se rapprocher; la liaison se raccourcit alors, et peut être modélisée comme un ressort en compression.



La formation de la liaison libère une énergie ΔE , puisque la molécule Br_2 est plus stable que le système des deux atomes. L'énergie libérée reste confinée sur le système des deux atomes; elle se trouve en réalité sous forme d'énergie potentielle élastique (énergie emmagasinée dans le ressort). En-deçà d'une certaine distance, la répulsion entre les noyaux des deux atomes devient très importante, et les deux atomes vont repartir en sens inverse; la liaison s'allonge, ce qui correspond à une élongation du ressort. L'énergie emmagasinée par le ressort est libérée; or, elle vaut exactement ΔE , soit l'énergie nécessaire pour rompre la liaison. En conséquence, les deux atomes se séparent.



La liaison ne se rompt pas lors de l'extension du ressort que si l'énergie emmagasinée dans le ressort est inférieure à ΔE , ce qui n'est possible que si une partie de l'énergie libérée lors de la formation de la liaison a été évacuée, c'est-à-dire transmise à une autre molécule. Le processus de recombinaison de deux atomes nécessite donc une troisième entité et s'écrit :



Lors de la recombinaison de radicaux comportant plusieurs atomes, l'énergie libérée lors de la formation de la liaison est partiellement transmise aux autres liaisons (sous forme d'énergie de vibration), et ne nécessite pas de molécule extérieure. Une recombinaison telle que : $\text{H}_3\text{C}^{\bullet} + \text{CH}_3^{\bullet} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$ est donc un acte bimoléculaire.

1.3.4 Loi de Van't Hoff.

De ce qui précède, on énonce la loi de Van't Hoff :

Pour un acte élémentaire (donc pour une réaction simple), l'ordre est égal à la moléularité.

1.4 Acte élémentaire et bilan réactionnel.

La notion de bilan réactionnel, qui est une notion macroscopique reflétant une transformation globale sur un très grand nombre de molécules, et la notion d'acte élémentaire, qui est une notion qui reflète une transformation à l'échelle moléculaire, ne doivent pas être confondues.

L'écriture d'un mécanisme tel : $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$ signifie qu'une molécule de Br_2 donne deux atomes de brome Br^\bullet . Bien évidemment, si cet acte se produit sur N moles de Br_2 , on aura en définitive N moles de Br_2 qui auront donné $2N$ moles de Br^\bullet , c'est-à-dire que l'écriture du mécanisme reflète le bilan macroscopique de la réaction.

En revanche, l'écriture d'un bilan ne peut *a priori* pas s'interpréter comme une écriture de mécanisme. Ainsi, le bilan de la réaction précédente peut parfaitement s'écrire : $4\text{Br}_2 \rightarrow 8\text{Br}^\bullet$, mais cette écriture n'a pas de sens au niveau moléculaire, puisque l'acte élémentaire correspondant serait de moléularité 4.

De même, la réaction d'équation-bilan : $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$ est du premier ordre; la loi de vitesse déterminée expérimentalement est en effet : $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$. Pour autant, l'écriture du bilan n'a aucun sens au niveau moléculaire, où il se lirait : une molécule de N_2O_5 se décompose en une molécule de N_2O_4 et une demi-molécule de O_2 , ce qui est absurde. Multiplier les coefficients stœchiométriques par 2 ne résout pas le problème. En effet, le bilan : $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ est parfaitement correct; cependant, cette écriture n'est certainement pas celle d'un acte élémentaire, qui serait bimoléculaire donc d'ordre 2 d'après la loi de Van't Hoff, ce qui est en contradiction avec la loi cinétique expérimentale.

D'une façon générale, on ne peut en aucune façon déterminer le mécanisme d'une réaction en considérant simplement le bilan réactionnel.

BCPST1 Fenelon

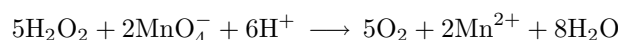
Nicolas Clatin 2007

certaines droits réservés
ne peut pas être vendu

2 Réactions complexes.

2.1 Définition et exemples.

La réaction d'oxydation du peroxyde d'hydrogène par le permanganate, selon l'équation-bilan :



interprète bien le bilan de la réaction, mais ne représente en aucun cas le mécanisme. En effet, la réaction serait de molécularité 13; or le choc simultané de 13 entités, qui plus est correctement positionnées les unes par rapport aux autres, est totalement inenvisageable. Cette réaction n'est pas une réaction simple, mais une réaction complexe.

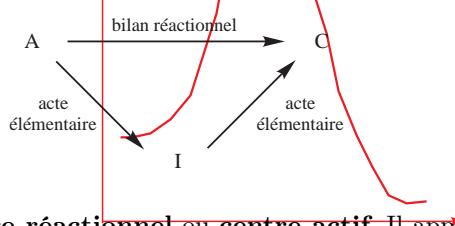
Une **réaction complexe** est une réaction qui ne se déroule pas en un seul acte élémentaire, mais au contraire qui **se déroule en plusieurs actes élémentaires successifs**. Dans ce cas, l'expression finale de la vitesse est telle que la réaction peut ou non admettre un ordre. Si elle en admet un, il n'y a aucun rapport entre l'ordre et les coefficients stœchiométriques du bilan réactionnel.

2.2 Intermédiaires réactionnels.

2.2.1 Définition.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Si une réaction complexe se déroule en plusieurs actes élémentaires successifs, il doit apparaître, au cours de la réaction, des espèces chimiques qui ne figurent pas dans le bilan de la réaction. Supposons que la réaction $A \rightarrow B$ se déroule en deux actes élémentaires successifs. Dans ce cas, A ne se transforme pas directement en B, mais d'abord en un autre produit I, qui lui-même se transforme par la suite en B :

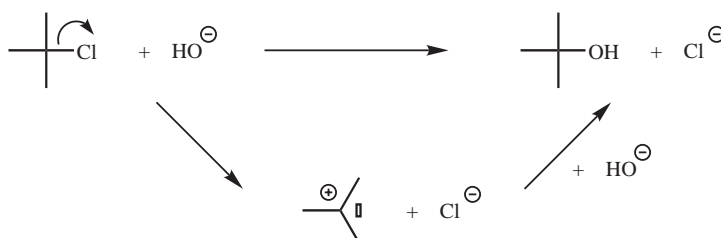


L'espèce I est appelée **intermédiaire réactionnel** ou **centre actif**. Il apparaît puis disparaît au cours de la réaction. Sa durée de vie est souvent courte, voire très courte. On peut parfois les détecter et les identifier. On peut parfois deviner leur existence sans pouvoir les identifier, tant leur durée de vie est brève. Pour certaines réactions, elle est si courte qu'on ne soupçonne même pas leur existence; on a alors l'impression d'avoir affaire à un acte élémentaire, impression qui sera peut-être infirmée si des techniques d'étude plus poussées sont mises au point.

Il existe deux grandes familles d'intermédiaires réactionnels : les intermédiaires ioniques et les intermédiaires radicalaires.

2.2.2 Intermédiaires ioniques.

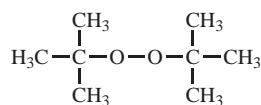
Les intermédiaires ioniques sont issus de la **rupture hétérolytique** d'une liaison, c'est-à-dire une rupture au cours de laquelle les deux électrons de la liaison sont emportés par le même atome. On rencontre un tel intermédiaire dans les réactions de substitution nucléophile monomoléculaire, dont la première étape est une rupture hétérolytique menant à un carbocation, molécule organique comportant un atome de carbone déficitaire en électron et chargé positivement.



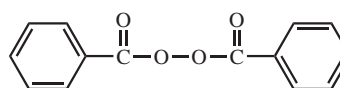
2.2.3 Intermédiaires radicalaires.

Un radical est une entité possédant un électron célibataire (non apparié). Les intermédiaires radicalaires sont issus de la **rupture homolytique** d'une liaison, au cours de laquelle les deux électrons sont partagés entre les deux atomes. Fréquemment (mais pas toujours), les ruptures homolytiques concernent des liaisons symétriques, c'est-à-dire reliant deux atomes identiques; c'est le cas de la dissociation de molécules diatomiques (à deux atomes) homonucléaires (les deux atomes ont le même noyau, donc correspondent au même élément chimique) : $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$ ou $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$.

Dans de très nombreux cas, on forme des radicaux dans un milieu réactionnel à l'aide de **peroxydes**, molécules qui comportent une liaison simple O – O. Le plus simple d'entre eux est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (HO – OH), dont la solution aqueuse est un désinfectant connu sous le nom d'*eau oxygénée*. Le peroxyde d'hydrogène étant très réactif, son utilisation est dangereuse, et on utilise plutôt le peroxyde de tertio-butyle ou le peroxyde de benzoyle.



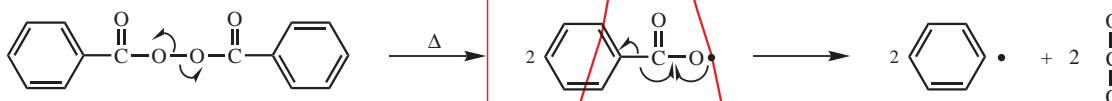
peroxyde de tertio-butyle



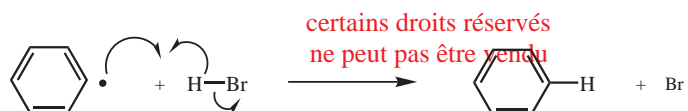
peroxyde de benzoyle

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

La liaison simple O – O est relativement fragile (environ $140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit deux fois moins qu'une liaison simple C – C); elle est donc facilement rompue sous l'action d'un chauffage modéré. Ainsi le peroxyde de benzoyle se décompose-t-il selon le processus suivant :



Les radicaux sont souvent très instables et réagissent très vite. Ils peuvent réagir entre eux selon une réaction de recombinaison de radicaux pour donner une molécule stable : $2\text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$. Ils peuvent aussi réagir sur une molécule non radicalaire, ce qui donne un nouveau radical :



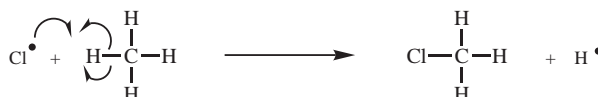
certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Le radical formé va à son tour chercher à réagir sur une molécule, ce qui va conduire à la formation d'un autre radical, etc. On conçoit que la présence d'un radical dans un milieu réactionnel peut engendrer une cascade de réactions. On reviendra sur ce point lors de l'étude des réactions en chaîne.

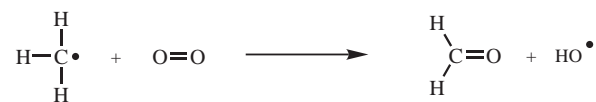
2.3 Principe du moindre changement de structure.

La rupture ou la formation d'une liaison sont des actes élémentaires; par exemple : $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3^\bullet$ ou $\text{CH}_3^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CH}_4$.

La rupture d'une liaison et la formation *simultanée* d'une autre liaison est un acte élémentaire; par exemple :



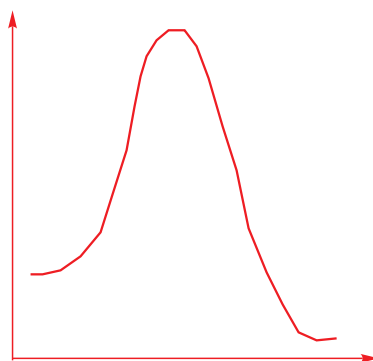
Le principe du moindre changement de structure affirme que tout processus impliquant la rupture de deux liaisons ou plus, ou la formation de deux liaisons ou plus, doit être considéré comme suspect en tant qu'acte élémentaire (attention! suspect ne signifie pas impossible; il existe des exceptions avérées). Par exemple, au cours de la réaction :



trois liaisons sont coupées et trois liaisons sont formées; la réaction est très vraisemblablement complexe (ce qui a d'ailleurs été démontré).

Dans la pratique scientifique, le nombre de molécules impliquées dans une réaction et le principe de moindre changement de structure permettent de se faire une idée sur l'éléментарité ou non d'un acte. Dans le cadre du programme des classes préparatoires, la détermination de l'éléментарité ou non d'un processus n'est pas exigible.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

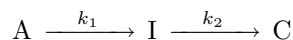


certains droits réservés
ne peut pas être vendu

3 Étude des mécanismes réactionnels.

3.1 Étape cinétiquement déterminante.

Considérons une réaction de bilan $A \rightarrow C$, selon un mécanisme comportant deux actes élémentaires successifs et mettant en jeu un intermédiaire I :



Le produit C est formé dans la deuxième étape, donc sa vitesse de formation s'écrit :

$$\frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 [I] \quad (6)$$

Le produit C ne peut se former que si l'intermédiaire I est présent dans le milieu réactionnel. Le composé C ne peut donc pas se former plus rapidement que le composé I n'est lui-même formé, autrement dit, la vitesse à laquelle C apparaît, soit v_2 , ne peut pas être plus grande que la vitesse à laquelle I apparaît, soit v_1 . On a donc nécessairement $v_2 < v_1$. Deux cas peuvent alors se présenter.

Dans le cas où $k_1 \gg k_2$, l'acte élémentaire (1) est facile par rapport à l'acte élémentaire (2). La vitesse de l'acte (1) est alors supérieure à celle de l'acte (2); en effet, tant que le réactif A est présente en quantité notable (donc tant qu'on n'est pas à la fin de la réaction), on a :

$$\left. \begin{array}{l} v_1 = k_1 [A] \\ v_2 = k_2 [I] \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{[A]}{[I]} > 1 \quad (7)$$

Physiquement, l'intermédiaire I se forme rapidement dans le milieu réactionnel, puis est lentement transformé en C. L'intermédiaire I n'est pas à durée de vie très courte.

Dans le cas où $k_2 \gg k_1$, c'est maintenant l'acte élémentaire (2) qui est facile par rapport à l'acte élémentaire (1). L'intermédiaire I est alors consommé très rapidement après sa formation; c'est un intermédiaire à courte durée de vie. Il ne peut cependant pas être consommé plus rapidement qu'il n'est formé, donc la vitesse à laquelle il disparaît, soit v_2 , est quasiment égale à celle à laquelle il apparaît, soit v_1 . D'après ce qu'on a dit plus haut, v_2 ne peut en aucun cas devenir supérieure à v_1 . Dans ce cas, on a donc :

$$v_2 \approx v_1 \quad (8)$$

La vitesse à laquelle le produit final apparaît est limitée par la vitesse de l'acte élémentaire le moins facile du mécanisme, qui est appelée l'**étape cinétiquement déterminante** ou **cinétiquement limitante** du mécanisme.

Lorsque $k_2 \gg k_1$, on dit souvent que la deuxième étape est « plus rapide » que la première; ceci est un abus de langage, puisqu'on a vu que la deuxième étape pouvait au mieux être aussi rapide que la première. Il est préférable de dire que la deuxième étape est *plus facile* que la première.

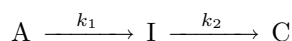
D'autre part, si les actes élémentaires n'ont pas la même molécularité, les constantes de vitesse n'ont pas la même unité, et il faut être prudent lors de leur comparaison.

Ceci peut être généralisé à tout mécanisme au cours duquel les actes élémentaires s'enchaînent de façon univoque, c'est-à-dire où chaque intermédiaire n'est formé que selon un unique processus à partir de l'intermédiaire précédent, et n'est transformé en l'intermédiaire suivant que selon un unique processus : $A \rightarrow I_1 \rightarrow I_2 \rightarrow \dots \rightarrow C$. La vitesse de formation du produit est alors limitée par (égale à) la vitesse de formation de l'intermédiaire le plus difficile à former.

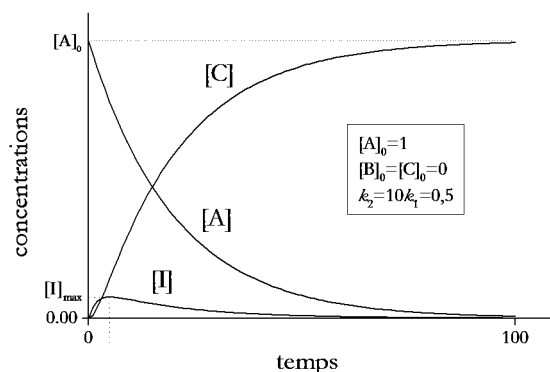
3.2 Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS).

Lorsque le mécanisme est plus complexe, c'est-à-dire si un intermédiaire peut se transformer selon deux processus différents, et en particulier si une des étapes élémentaires peut se faire dans le sens inverse avec une vitesse notable, la vitesse de formation du produit n'est pas simplement la vitesse de l'acte élémentaire le plus difficile. En outre, si plusieurs produits sont formés, il n'est pas évident qu'ils le soient tous à la même vitesse. Pour établir la loi de vitesse, il faut utiliser un outil plus élaboré, appelé l'**approximation des états quasi-stationnaires**, énoncé en 1913 par Bodenstein.

Considérons le cas de deux actes élémentaires successifs selon le processus :



Supposons en outre que le deuxième acte élémentaire du processus soit beaucoup plus facile que le premier, soit $k_2 \gg k_1$. On se trouve dans le cas de deux réactions successives, étudié au chapitre précédent. On a alors établi que, si $k_2 \gg k_1$, la concentration de l'espèce intermédiaire reste toujours très faible, et évolue avec le temps selon le schéma suivant.



On constate que, après une période d'induction d'autant plus courte que la disparition de I est facile par rapport à sa formation, la concentration en intermédiaire I reste très faible et varie très peu ; en effet, à part aux premiers instants de la réaction, [I] est quasiment constante au cours du temps.

L'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) consiste à considérer que la concentration des intermédiaires réactionnels peu stables reste constante au cours de la réaction, c'est-à-dire que, pour tout intermédiaire I de durée de vie courte, on peut écrire :

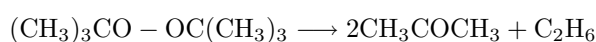
$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (9)$$

L'approximation des états quasistationnaires fournit autant de relations que d'intermédiaires réactionnels à faible durée de vie mis en jeu au cours du mécanisme, et permet donc d'exprimer la concentration de ces intermédiaires en fonction des concentrations des réactifs et des produits.

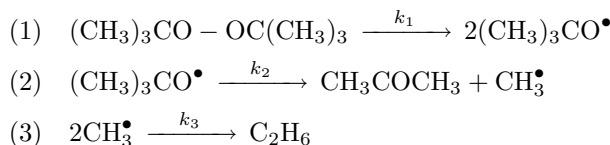
3.3 Exemple de réactions à séquence ouverte avec ordre.

3.3.1 Mécanisme et bilan réactionnel.

La décomposition thermique du peroxyde de tertio-butyle fournit de la propanone et de l'éthane, selon le bilan :



La réaction est expérimentalement du premier ordre. Le mécanisme proposé comporte trois étapes élémentaires :



Dans ce mécanisme, les intermédiaires réactionnels $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ et CH_3^\bullet sont formés à une étape et consommés à une étape ultérieure, sans être jamais reformés jusqu'à la fin du mécanisme. Autrement dit, les actes élémentaires se déroulent les uns à la suite des autres du premier jusqu'au dernier. La réaction est alors dite **en séquence ouverte** ou **par stades**, par opposition aux réactions en chaîne (voir paragraphe 3.6).

Le bilan réactionnel ne fait intervenir que les réactifs et les produits. On peut le retrouver à partir du mécanisme en éliminant les intermédiaires. Ainsi, si l'acte (1) se déroule une fois, il se forme deux radicaux $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$; chacun d'entre eux évolue selon l'acte élémentaire (2), qui se déroule donc deux fois pour une occurrence de (1). Lorsque (2) se déroule deux fois, il apparaît deux radicaux méthyle CH_3^\bullet , qui réagissent l'un sur l'autre selon (3). En conséquence, on retrouve le bilan réactionnel en effectuant la combinaison linéaire $(1) + 2 \times (2) + (3)$. D'une façon générale, le bilan réactionnel d'une réaction par stade s'obtient en effectuant une combinaison linéaire des actes élémentaires de sorte à éliminer tous les radicaux.

3.3.2 Détermination de la loi de vitesse à l'aide de l'étape cinétiquement déterminante.

On se trouve dans le cas d'un mécanisme au cours duquel chaque intermédiaire n'est formé que selon un seul acte élémentaire et consommé selon un seul acte élémentaire. D'après le paragraphe 3.1, on sait que la vitesse de la réaction est limitée par la vitesse de l'acte élémentaire le plus difficile.

Dans le cas présent, l'acte (1) consiste en la décomposition d'une molécule stable en deux intermédiaires radicalaires peu stables. On peut donc supposer que ces intermédiaires vont évoluer quasi-instantanément selon l'acte (2), formant un premier produit et un second intermédiaire également peu stable. Celui-ci va alors réagir quasi-instantanément selon l'acte (3) pour conduire à l'autre produit de la réaction.

En conséquence, les deux produits sont formés quasi-instantanément après le déroulement de l'acte (1), qui est donc cinétiquement déterminant. Les vitesses de formation de CH_3COCH_3 et C_2H_6 sont limitées par la vitesse de disparition du réactif. Au regard de l'équation-bilan, on en déduit :

$$v = \frac{1}{2} \times \frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = - \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3]}{dt} = v_1 \quad (10)$$

Dans le cours sur la cinétique formelle, on a implicitement supposé qu'il était équivalent d'étudier la vitesse de formation d'un produit quelconque, ou la vitesse de disparition d'un réactif quelconque. Cependant dans l'exemple étudié, on peut remarquer que les deux produits ne sont pas formés au cours du même acte élémentaire ; il n'est donc pas évident qu'ils se forment simultanément.

Il reste à exprimer v_1 . Comme (1) est un acte élémentaire monomoléculaire, on a :

$$v = v_1 = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3] \quad (11)$$

ce qui est en accord avec la loi de vitesse déterminée expérimentalement. Le mécanisme proposé est donc plausible.

3.3.3 Détermination de la loi de vitesse à l'aide de l'approximation des états quasi-stationnaires.

Montrons d'abord que les deux produits de la réaction se forment en même temps. Si c'était le cas, et d'après les coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan, on devrait avoir :

$$v_{\text{app}} \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 2 v_{\text{app}} \text{C}_2\text{H}_6 \quad (12)$$

Or, la propanone apparaît dans l'étape (2) et l'éthane dans l'étape (3), soit :

$$v_{\text{app}} \text{CH}_3\text{COCH}_3 = v_2 \quad (13)$$

$$v_{\text{app}} \text{C}_2\text{H}_6 = v_3 \quad (14)$$

Il reste à comparer les vitesses des actes (2) et (3). L'intermédiaire CH_3^\bullet étant radicalaire, on peut supposer qu'il est à courte durée de vie ; on peut alors lui appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires :

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} \approx 0 \quad (15)$$

Comme le radical méthyle apparaît dans l'étape (2) et qu'il disparaît dans l'étape (3), et en prenant garde aux coefficients stœchiométriques, on a :

$$v_2 - 2v_3 \approx 0 \Rightarrow v_2 = 2v_3 \quad (16)$$

En considérant (13) et (14), on constate que l'équation (16) est bien identique l'équation (12). Les deux produits sont formés simultanément. Cela est cohérent avec le fait que l'intermédiaire CH_3^\bullet soit à courte durée de vie : dès qu'il est formé selon l'acte élémentaire (2), qui forme aussi la propanone, il réagit immédiatement selon (3) qui forme l'éthane.

On veut maintenant exprimer la vitesse d'apparition de l'éthane (ou de la propanone, qui lui est proportionnelle d'après (12)), en fonction de quantité connues ou mesurable par l'expérimentateur, c'est-à-dire en fonction des concentrations des réactifs ou des produits, et des constantes de vitesse. L'éthane apparaît dans l'acte (3), qui est un acte élémentaire bimoléculaire ; la loi de Van't Hoff donne alors :

$$v_{\text{app}} \text{C}_2\text{H}_6 = v_3 = k_3 [\text{CH}_3^\bullet] \quad (17)$$

Cette expression n'est pas satisfaisante, car on ne maîtrise pas la concentration du radical méthyle. D'après (16), et en utilisant la loi de Van't Hoff appliquée à l'acte élémentaire (2), on a également :

$$v_{\text{app}} \text{C}_2\text{H}_6 = v_3 = \frac{v_2}{2} = \frac{k_2}{2} [(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet] \quad (18)$$

Cette expression n'est toujours pas convenable, puisqu'elle dépend de la concentration d'un intermédiaire. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à l'intermédiaire $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$, qui est un radical à courte durée de vie, on a :

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet]}{dt} \approx 0 \Rightarrow 2v_1 - v_2 \approx 0 \Rightarrow v_2 = 2v_1 \quad (19)$$

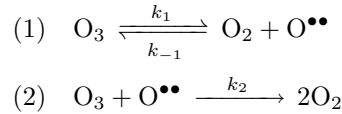
En reportant dans (18), et en appliquant la loi de Van't Hoff à l'acte élémentaire (1), on obtient :

$$v_{\text{app}} \text{C}_2\text{H}_6 = v_3 = \frac{v_2}{2} = v_1 = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CO} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3] \quad (20)$$

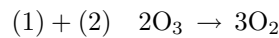
On retrouve évidemment le même résultat que par application de l'étape cinétiquement déterminante, ce qui est attendu.

3.4 Exemple de réaction à séquence ouverte sans ordre.

Dans certaines conditions expérimentales, l'ozone O_3 se décompose en dioxygène selon le mécanisme en deux étapes :



L'espèce $O^{\bullet\bullet}$ est un atome d'oxygène, qui possède deux électrons célibataires sur sa sous-couche de valence. Pour retrouver le bilan à partir du mécanisme, il faut éliminer l'intermédiaire réactionnel. L'acte (1) conduit à un atome d'oxygène. Celui-ci peut soit réagir selon (-1), ce qui ramène à une molécule d'ozone; la succession (1)+(-1) est de bilan nul. L'oxygène atomique peut également être consommé selon (2), ce qui mène au produit final de la réaction. Le bilan est donc obtenu par :



On n'est pas dans le cas d'un mécanisme où les actes s'enchaînent, les uns à la suite des autres pour mener du réactif au produit : le réactif intervient dans *tous* les actes du mécanisme, ainsi que le produit ; en outre l'intermédiaire réactionnel est formé selon un unique acte, mais peut évoluer selon deux actes différents. La détermination de l'étape cinétiquement déterminante éventuelle est donc délicate à la seule vue du mécanisme.

On cherche à établir la vitesse de formation du dioxygène. Celui-ci apparaît dans les étapes (1) et (2) et disparaît dans l'étape (-1), donc :

$$v_{app O_2} = v_1 - v_{-1} + 2v_2 \quad (21)$$

Cette expression n'est pas satisfaisante, car v_2 et v_{-1} dépendent de la concentration de l'intermédiaire réactionnel $O^{\bullet\bullet}$. Celui-ci étant à courte durée de vie, on peut lui appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires :

$$\frac{d[O^{\bullet\bullet}]}{dt} \approx 0 \quad (22)$$

En combinant (21) et (22), on peut simplifier l'expression de la vitesse de formation du dioxygène :

$$v_1 - v_{-1} = v_2 \Rightarrow v_{app O_2} = 3v_2 \quad (23)$$

D'après la loi de Van't Hoff, on a donc :

$$v_{app O_2} = 3k_2 [O_3] [O^{\bullet\bullet}] \quad (24)$$

Il reste à exprimer la concentration de l'intermédiaire. En utilisant la loi de Van't Hoff appliquée à chaque acte élémentaire, la relation (22) devient :

$$k_1 [O_3] - k_{-1} [O_2] [O^{\bullet\bullet}] - k_2 [O_3] [O^{\bullet\bullet}] = 0 \Rightarrow [O^{\bullet\bullet}] = \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \quad (25)$$

En reportant dans (24), on obtient en définitive :

$$v_{app O_2} = \frac{3k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \quad (26)$$

On pourra facilement vérifier que la vitesse de disparition de l'ozone est de la même forme, soit :

$$v_{\text{disp } O_3} = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \quad (27)$$

le facteur 3/2 étant le rapport des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan ; ceci signifie que la disparition de l'ozone et la formation du dioxygène sont simultanées. On peut alors définir la vitesse spécifique de la réaction indifféremment à partir du réactif ou du produit :

$$v = \frac{v_{\text{app } O_2}}{3} = \frac{v_{\text{disp } O_3}}{2} = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \quad (28)$$

C'est une réaction sans ordre. Elle admet cependant un ordre initial égal à 1 si on n'introduit initialement que de l'ozone. La concentration initiale en dioxygène est alors nulle et :

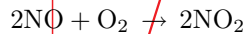
$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [O_3]_0^2}{k_2 [O_3]_0} = k_1 [O_3]_0 \quad (29)$$

Cette expression est cohérente avec le mécanisme. S'il n'y a que de l'ozone à l'instant initial, le seul acte élémentaire qui puisse se dérouler est (1). La vitesse initiale est alors bien v_1 .

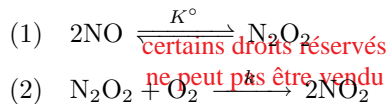
BCPST1
Nicolas Clatin 2007

3.5 Cas où un équilibre intervient.

L'oxydation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO₂ en présence de dioxygène a pour équation-bilan :



Le mécanisme proposé pour cette réaction est en deux étapes, dont la première est un équilibre qui s'établit rapidement :



La rapidité de la première étape n'a pas de sens en soi ; il faut évidemment comprendre que l'équilibre (1) est rapide *par rapport* à l'étape (2). En conséquence, il n'y a pas de relation simple entre la vitesse de disparition de NO et la vitesse d'apparition de NO₂. La seule façon de définir la vitesse spécifique de la réaction est :

$$v = \frac{v_{\text{app } NO_2}}{2} \quad (30)$$

En effet, étant donné que (2) est l'étape cinétiquement déterminante, la réaction est arrivée à son terme (formation du produit) lorsque (2) s'est déroulée. Le réactif NO, en revanche, disparaît *a priori* plus vite que le produit n'apparaît. Déterminons la loi de vitesse. Le dioxyde d'azote apparaissant uniquement dans l'étape (2), on a :

$$v = \frac{v_{\text{app } NO_2}}{2} = \frac{2v_2}{2} = v_2 = k_2 [N_2O_2] [O_2] \quad (31)$$

Exprimons la concentration de l'intermédiaire réactionnel N₂O₂. Comme il est formé plus rapidement qu'il ne disparaît, il n'est pas à courte durée de vie, et on ne peut pas lui appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires. En revanche, comme (1) s'établit rapidement, dès que l'intermédiaire est consommé dans l'étape (2), du monoxyde d'azote va réagir de sorte que le quotient de réaction soit égal à la constante d'équilibre. Autrement dit, à tout instant, on a :

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = K^\circ \quad (32)$$

En reportant dans (31), on en déduit :

$$v = k_2 K^\circ [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (33)$$

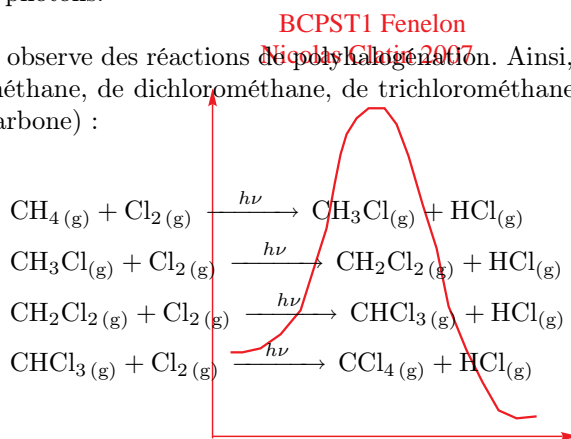
C'est une réaction du troisième ordre.

3.6 Réactions à séquence fermée, ou réactions en chaîne.

3.6.1 Exemple de l'halogénéation des alcanes.

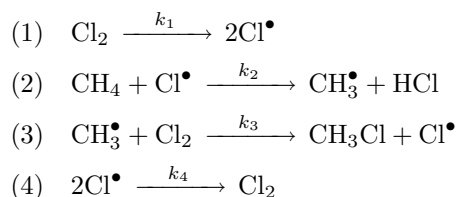
Les alcanes, de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ lorsqu'ils sont non cycliques, subissent des réactions d'halogénéation en présence de dihalogènes, en particulier Cl_2 et Br_2 . À l'état gazeux, il suffit de laisser dans une bouteille transparente du méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ et du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ pour que la réaction ait lieu ; dans ce cas, l'énergie nécessaire est apportée par les photons.

Dans la plupart des cas, on observe des réactions de polyhalogénéation. Ainsi, la réaction précédente conduit à un mélange de monochlorométhane, de dichlorométhane, de trichlorométhane (chloroforme) et de tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone) :



Dans le cas où le chlore est introduit en excès, tout le méthane finit par être transformé en tétrachlorométhane. En revanche, si le chlore est introduit en défaut, la réaction s'arrête à la monochloration en monochlorométhane.

La réaction se fait selon un **mécanisme radicalaire en chaîne**. Dans le cas du passage de CH_4 à CH_3Cl , le mécanisme est le suivant.



3.6.2 Les différentes phases d'une réaction en chaîne.

Dans l'étape (1) du mécanisme précédent, il y a formation des premiers intermédiaires réactionnels à partir d'une molécule stable ; c'est la **phase d'initiation**. Elle est endothermique, c'est-à-dire qu'elle nécessite un apport d'énergie qui peut être lumineuse (initiation photochimique) ou thermique (par chauffage).

Dans le cas présent, les premiers intermédiaires sont issus d'un des réactifs de la réaction (Cl_2). Il peut arriver que les premiers intermédiaires formés le soient à partir d'une autre molécule (souvent un peroxyde) introduite à cet effet.

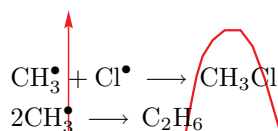
Les intermédiaires formés au cours de la phase d'initiation peuvent être ceux qui interviennent dans la phase suivante. Il peut aussi arriver que ce ne soit pas le cas; ils sont alors convertis en les intermédiaires mis en jeu dans la phase suivante, lors d'une **phase de transfert**

L'étape (2) du mécanisme consomme l'intermédiaire Cl^\bullet et forme l'intermédiaire CH_3^\bullet . Celui-ci est consommé dans l'étape (3), qui régénère l'intermédiaire Cl^\bullet . Autrement dit, l'intermédiaire Cl^\bullet est consommé à une étape et régénéré à une étape ultérieure, ce qui est la caractéristique des **réactions à séquence fermée**. Les étapes (2) et (3) sont donc des **actes élémentaires qui se répètent cycliquement**, du moins en théorie et tant qu'il y a des réactifs dans le milieu réactionnel; c'est la **phase de propagation**.

Dans l'étape (4), des intermédiaires réagissent sans redonner d'autres intermédiaires. C'est la **phase de terminaison** ou **phase de rupture**.

L'écriture de (4) est contestable, puisqu'on a vu qu'une recombinaison d'atomes nécessite une troisième molécule, dont le rôle est d'emporter une partie de l'énergie libérée par la formation de la liaison covalente : $2\text{Cl}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k'_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$. Elle n'est acceptable qu'à condition que la concentration totale en molécule soit constante, auquel cas il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à elles : $v_4 = k'_4 [\text{M}] [\text{Cl}^\bullet]^2 \approx k_4 [\text{Cl}^\bullet]^2$. On peut noter que la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ ne modifie pas le nombre total de molécules (2 molécules forment 2 molécules), et que le nombre total de molécules dans le milieu réactionnel est effectivement constant.

D'autres réactions de rupture sont envisageables, mais sont moins fréquentes et peuvent être négligées en première approximation :



3.6.3 Longueur de chaîne.

Dans les réactions en chaîne, les étapes de propagation consomment puis régénèrent les intermédiaires nécessaires au déroulement de la réaction : il y a auto-entretien de la réaction. La quantité de radicaux consommés au cours du processus est donc supérieure à la quantité de radicaux formés à l'étape d'initiation; autrement dit, un seul radical formé à l'étape d'initiation entraîne la formation de plus d'une molécule de produit.

La longueur de chaîne λ représente le nombre moyen de fois que les étapes de propagation se répètent cycliquement lorsque l'étape d'initiation se produit une seule fois. La longueur de chaîne peut être courte (10 étapes de propagation pour 1 étape d'initiation) ou longue (plusieurs centaines de milliers d'étapes de propagation pour 1 étape d'initiation).

La définition exacte de la longueur de chaîne (hors programme) est : $\lambda = v_{\text{propagation}}/v_{\text{initiation}}$. Lorsque l'initiation est photochimique, on définit plutôt le rendement photochimique (hors programme) de la réaction comme le rapport du nombre de molécules de produit formées au nombre de photons absorbés par le milieu réactionnel. Il peut atteindre 10^5 dans certaines réactions, autrement dit, à partir d'un seul photon absorbé, on forme 10^5 molécules de produit en moyenne.

3.6.4 Bilan des réactions en chaîne.

Contrairement aux réactions en cascade, il est parfois difficile de retrouver le bilan de la réaction à partir des étapes du mécanisme. Si le mécanisme est à longue chaîne, les étapes d'initiation et de terminaison sont négligeables par rapport aux étapes de propagation, en terme de quantité de produit formé; on retrouve alors le bilan en combinant les étapes de propagation. Dans le cas de la monochloration du méthane, qui est à longue chaîne, la somme des étapes de propagation (2) + (3) donne le bilan réactionnel.

Si au contraire la réaction est à chaîne courte, les étapes d'initiation et de terminaison prennent de l'importance; à côté du bilan principal (donné par les étapes de propagation), on trouve des bilans secondaires qui font apparaître des sous-produits de la réaction. Par exemple, l'éthane est un produit secondaire observé lors de la monochloration du méthane; il est issu de la recombinaison de deux radicaux méthyle.

3.6.5 Établissement de la loi de vitesse.

Pour la monochloration du méthane, on observe expérimentalement une vitesse de formation de CH_3Cl de la forme :

$$v_{\text{app CH}_3\text{Cl}} = k [\text{CH}_4] [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (34)$$

Montrons que le mécanisme proposé permet de retrouver cette expression. Le monochlorométhane est formé dans l'étape (3) donc :

$$v_{\text{app CH}_3\text{Cl}} = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = v_3 = k_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{Cl}_2] \quad (35)$$

Cette expression faisant apparaître un intermédiaire réactionnel, elle n'est pas satisfaisante. Appliquons l'approximation des états quasi-stationnaires aux deux intermédiaires réactionnels CH_3^\bullet et Cl^\bullet , qui sont à courte durée de vie :

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} \approx 0 \Rightarrow v_2 - v_3 = 0 \quad (36)$$

$$\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} \approx 0 \Rightarrow 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0 \quad (37)$$

De (36), on tire une nouvelle définition de la vitesse de formation du monochlorométhane :

$$v_2 = v_3 \Rightarrow v_{\text{app CH}_3\text{Cl}} = v_3 = v_2 = k_2 [\text{CH}_4] [\text{Cl}^\bullet] \quad (38)$$

D'autre part, en sommant membre à membre (36) et (37), on obtient la concentration du chlore atomique :

$$2v_1 - 2v_4 = 0 \Rightarrow v_1 = v_4 \Rightarrow k_1 [\text{Cl}_2] = k_4 [\text{Cl}^\bullet]^2 \Rightarrow [\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{Cl}_2]} \quad (39)$$

En reportant dans (38), on obtient l'expression de la vitesse d'apparition du monochlorométhane :

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \times [\text{CH}_4] [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (40)$$

Elle est conforme à la loi expérimentale, avec :

$$k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \quad (41)$$

On peut remarquer qu'on retrouve dans cette expression l'influence de la longueur de chaîne. Plus l'acte de terminaison est probable, moins il se forme de produit pour une occurrence de l'acte d'initiation. En effet, l'irradiation (qui fournit l'énergie nécessaire à l'acte (1)) étant donnée, donc la probabilité de l'acte (1) étant donnée, plus (4) est facile, moins il se déroule de cycles de propagation, et moins il se forme de produit par unité de temps. Or, l'acte (4) est d'autant plus facile que k_4 est grand ; celui-ci étant au dénominateur dans l'expression de k , cela correspond bien à une diminution de la vitesse.

4 Théorie du complexe activé.

4.1 Théorie des collisions.

Lorsque deux molécules réagissent, elles doivent nécessairement entrer en contact. Il est alors tentant de relier la vitesse d'une réaction au nombre de chocs que les particules subissent. Dans des conditions classiques, le nombre de chocs par unité de volume et de temps en phase gazeuse est de l'ordre de $Z_0 = 10^8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est énorme. Si chaque choc donnait lieu à une réaction, tous les processus chimiques seraient extrêmement rapides. En réalité, seule une fraction des chocs est efficace, c'est-à-dire conduit effectivement à la formation des produits. En effet, pour être efficace, un choc doit libérer suffisamment d'énergie pour assurer la rupture des liaisons qui doivent l'être, autrement dit, l'énergie cinétique des molécules qui entrent en collision doit être supérieure à une certaine valeur E . La statistique de Maxwell-Boltzmann postule que le nombre de chocs efficaces est alors de la forme :

$$Z = Z_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (42)$$

On retrouve une expression qui s'apparente à la loi d'Arrhenius. Cependant, cette théorie présente des insuffisances, et a été supplantée par la théorie du complexe activé, formulée par Eyring et Polanyi.

4.2 Courbe d'énergie potentielle d'une molécule.

Soit une molécule $X - Y$, et notons $r_{XY} = d_2$ la distance entre les deux atomes. On pose par convention que l'énergie potentielle E_p de la molécule est nulle quand les deux atomes sont infiniment éloignés l'un de l'autre, autrement dit quand les interactions entre eux sont nulles :

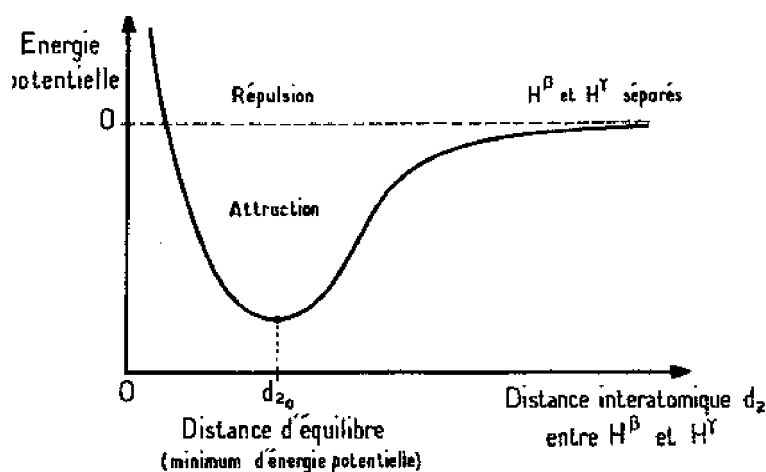
$$E_p \xrightarrow{d_2 \rightarrow \infty} 0 \quad (43)$$

Lorsque les atomes se rapprochent, une liaison va être créée, ce qui a pour effet de stabiliser les atomes. D'un point de vue énergétique, cela signifie que l'énergie potentielle de la molécule diminue lorsque d_2 diminue à partir d'une valeur très grande.

Les atomes ne peuvent cependant pas se rapprocher indéfiniment l'un de l'autre; en-deça d'une certaine valeur, les répulsions stériques (dus au fait que les deux atomes ne peuvent d'interpénétrer) l'emportent sur la stabilisation due à la création de la liaison. De ce fait, pour des petites valeurs de d_2 , l'énergie potentielle augmente très rapidement.

Il existe donc une valeur d'équilibre d_{20} de d_2 pour laquelle l'énergie potentielle de la molécule est minimale. Cette valeur correspond à la distance moyenne entre les deux atomes, qu'on peut mesurer expérimentalement.

Dans le cas de la molécule de dihydrogène, le diagramme d'énergie potentielle est représenté ci-dessous.



D'après Schuffenecker, Scacchi, et al, *Thermodynamique et cinétique chimiques*, éditions Tec & Doc, Paris, 1991.

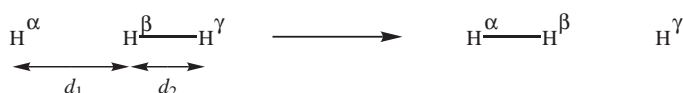
4.3 Surface d'énergie potentielle d'un système en réaction.

Considérons l'acte élémentaire suivant :



L'énergie potentielle du système, constitué des trois atomes X, Y et Z, dépend de plusieurs paramètres : les distances entre atomes r_{XY} et r_{YZ} , et les angles permettant de définir les orientations dans l'espace des deux molécules l'une par rapport à l'autre (deux angles au minimum). Le calcul exact de l'énergie potentielle au cours de la réaction est extrêmement complexe, et ne peut, la plupart du temps, pas être mené analytiquement.

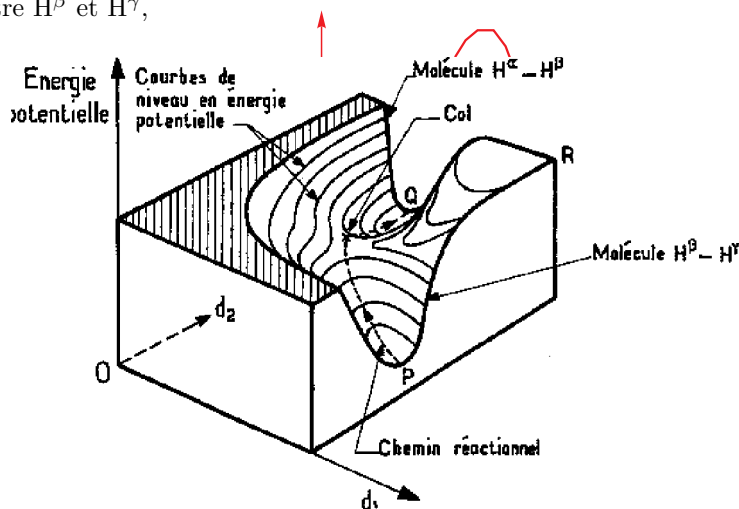
Eyring a, pour la première fois, fait le calcul dans le cas où X, Y et Z sont des atomes d'hydrogène (appelés H^α , H^β et H^γ pour les distinguer). Il a en outre supposé les trois atomes alignés durant tout le processus :



On peut calculer et représenter l'énergie potentielle sur un schéma en trois dimensions, en fonction des deux paramètres :

- d_1 , distance entre H^α et H^β et
- d_2 , distance entre H^β et H^γ ,

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007



D'après Schuffenecker, Scacchi, et al, *Thermodynamique et cinétique chimiques*, éditions Tec & Doc, Paris, 1991.

Le calcul montre que l'énergie potentielle du système constitué des trois atomes d'hydrogène varie en fonction des valeurs de d_1 et d_2 :

- quand d_1 et d_2 sont toutes les deux grandes, les trois atomes sont dissociés les uns des autres (point R) ;
- quand d_1 est égale à la longueur d'équilibre de la liaison H - H, et d_2 est grande, c'est-à-dire lorsqu'on a en présence la molécule $H^\alpha - H^\beta$ et l'atome H^γ très loin de cette molécule, l'énergie potentielle du système est minimum (point Q) ;
- quand d_2 est égale à la longueur d'équilibre de la liaison H - H, et d_1 est grande, c'est-à-dire lorsqu'on a en présence la molécule $H^\beta - H^\gamma$ et l'atome H^α très loin de cette molécule, l'énergie potentielle du système est minimum (point P).

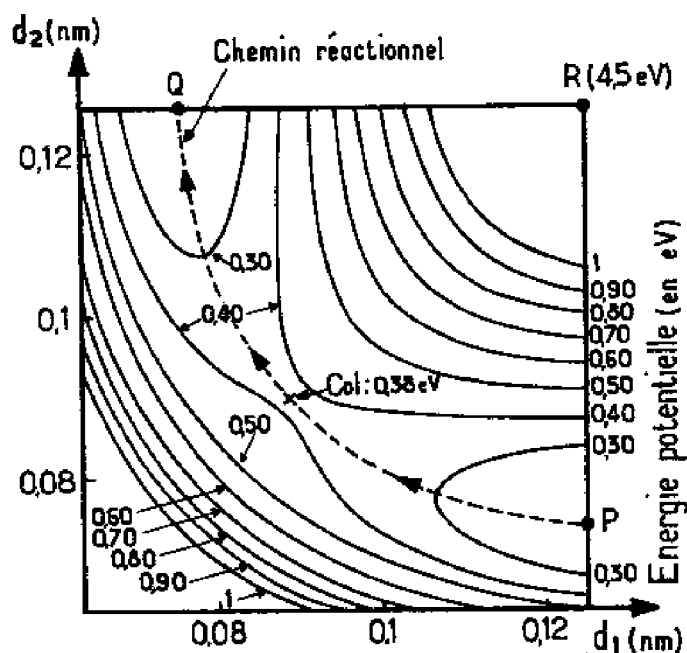
La « géographie » (ou plutôt l'« énergraphie ») montre que, pour passer de P à Q, c'est-à-dire pour réaliser la réaction étudiée (passage de $H^\beta - H^\gamma$ à $H^\alpha - H^\beta$), il faut nécessairement que l'énergie potentielle du système augmente avant de redescendre, c'est-à-dire qu'il faut passer par un maximum d'énergie potentielle. Il existe un maximum relatif d'énergie potentielle, qui correspond au « col » (point T) entre les deux « vallées » de P et de Q correspondant aux réactifs et aux produits.

4.4 État de transition et chemin réactionnel.

Lors de la réaction, le système passe de P à Q; son énergie potentielle va prendre une succession de valeurs entre la valeur initiale et la valeur finale (qui sont ici égales, car le système initial est équivalent au système final). La suite des valeurs que prend effectivement l'énergie potentielle du système est appelé le **chemin réactionnel**.

Il existe une infinité de chemins réactionnels possibles. Par exemple, le système peut aller de P à R (dissociation complète de $H^\beta - H^\gamma$ ce qui mène au système de trois atomes d'hydrogène dissociés), puis de R à Q (formation de la liaison entre H^β et H^α). La différence d'énergie entre P et R a été calculée : elle vaut $7,2 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4,5 \text{ eV}$; cette énergie doit être fournie au système pour que le chemin réactionnel suivi soit $P \rightarrow R \rightarrow Q$.

Il existe un chemin réactionnel qui nécessite un apport minimum d'énergie : celui qui passe par le « col » T. On a calculé que ce chemin nécessite une énergie égale à $6,1 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,38 \text{ eV}$, soit 10 fois moins que le chemin précédent.



Certains droits réservés
ne peut pas être vendu

D'après Schuffenecker, Scacchi, et al, *Thermodynamique et cinétique chimiques*, éditions Tec & Doc, Paris, 1991.

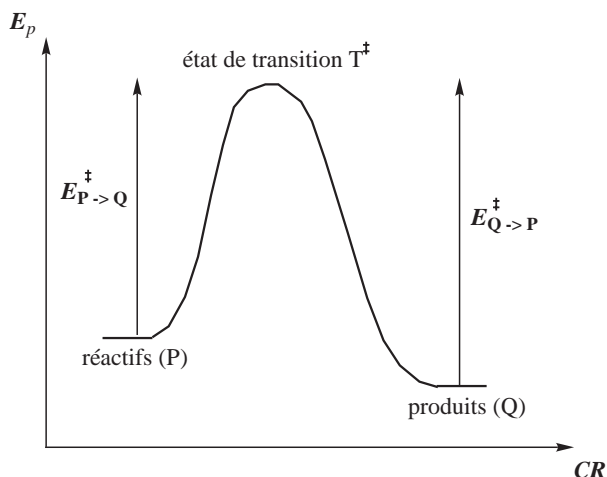
L'énergie nécessaire au franchissement du col est apportée, la plupart du temps, par des chocs entre molécules, au cours desquels une partie de leur énergie cinétique est transférée au système en réaction. Seuls les chocs qui apportent au moins une énergie de 0,38 eV peuvent donner lieu à une réaction; ils sont appelés les **chocs efficaces**. Il est bien plus fréquent qu'une molécule donnée se voie transférer une énergie de 0,38 eV qu'une énergie supérieure; le chemin qui passe par T est donc le **chemin réactionnel le plus probable**, c'est-à-dire celui que va emprunter la majorité des molécules effectuant la réaction.

Au point T, pour lequel l'énergie potentielle du système est maximum au cours de la réaction, l'entité constituée des trois atomes est appelée l'**état de transition** de la réaction, ou le **complexe activé**, noté avec un exposant \ddagger . Comme cet état de transition est celui d'énergie la plus élevée au cours du processus, il est extrêmement fugace, et évolue immédiatement; il est donc impossible de l'isoler.

Les concepts de chemin réactionnel et d'état de transition sont généralisables à tous les actes élémentaires, même si la représentation graphique de l'énergie en fonction des paramètres moléculaires mis en jeu (distances entre atomes et angles entre liaisons) devient difficile lorsque leur nombre augmente (il faut une représentation en 4 dimensions si le nombre de paramètres vaut 3).

Au cours de tout acte élémentaire, il y a passage par un maximum d'énergie potentielle appelé l'**état de transition** de la réaction.

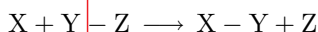
Afin de contourner les problèmes de représentation en plus de trois dimensions, on représente usuellement la variation d'énergie potentielle au cours de la réaction en traçant l'énergie du chemin réactionnel le plus probable en fonction d'un paramètre moléculaire laissé flou et appelé la « coordonnée de réaction » CR .



La coordonnée de réaction doit nécessairement être une grandeur moléculaire. Il peut s'agir, dans le cas des trois atomes d'hydrogène étudiés précédemment de la distance d_2 , qui augmente au cours du processus. D'une façon générale, il s'agit d'une distance entre deux entités ou d'un angle entre deux liaisons, ou d'une combinaison de paramètres moléculaires. Il n'est pas nécessaire de la définir explicitement. En revanche, c'est une faute grave de tracer ce diagramme en fonction de l'avancement de la réaction, qui est une grandeur macroscopique.

4.5 Principe de réversibilité microscopique.

Si on étudie l'acte élémentaire inverse du précédent :



il est évident que le diagramme d'énergie en fonction des paramètres moléculaires est le même. En conséquence, le chemin réactionnel le plus probable et l'état de transition sont les mêmes pour un acte élémentaire et l'acte élémentaire inverse ; c'est le **principe de réversibilité microscopique**.

Les énergies à franchir pour réaliser la réaction dans un sens ou dans l'autre, soit $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$ pour l'acte élémentaire dans le sens direct et $E_{Q \rightarrow P}^\ddagger$ pour l'acte élémentaire dans le sens inverse, n'ont aucune raison d'être égales. Elles dépendent des énergies relatives des réactifs et des produits.

Le principe de réversibilité microscopique interdit de remplacer la coordonnée de réaction par le temps. En effet, le diagramme d'énergie peut se lire dans un sens ($P \rightarrow Q$) ou dans l'autre ($Q \rightarrow P$) selon que l'acte élémentaire se déroule dans un sens ou dans l'autre. Si le temps était tracé en abscisse, cela signifierait que réaliser l'acte élémentaire dans le sens inverse reviendrait à remonter le temps !

4.6 Relation avec les facteurs cinétiques et la loi d'Arrhenius.

Si la concentration des réactifs augmente, le nombre de chocs entre les particules par unité de temps augmente, et le nombre de chocs efficaces par unité de temps augmente. Autrement dit, le nombre de molécules pouvant passer par l'état de transition augmente. De ce fait, le nombre de molécules qui réagissent par unité de temps augmente. On retrouve bien l'influence classique du facteur cinétique concentration.

Si la température augmente, l'énergie cinétique des molécules augmente, donc la proportion des chocs efficaces par unité de temps augmente ; en conséquence, le nombre de molécules qui réagissent par unité de temps augmente. On retrouve à nouveau l'influence classique de la température.

Il est tentant de relier le diagramme d'énergie potentielle du système à l'échelle moléculaire à la relation empirique d'Arrhenius. En effet, on a interprété l'énergie d'activation E_a comme une barrière d'énergie à franchir,

ce qui est également une interprétation de l'énergie $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$. Cependant, ces deux grandeurs correspondent à des échelles différentes : échelle macroscopique pour E_a (énergie à fournir pour faire réagir une mole de molécules lors d'une réaction globale) et échelle moléculaire pour $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$ (énergie à fournir pour qu'un unique acte élémentaire ait lieu). Elles sont reliées, mais de façon complexe comme l'a montré Eyring.

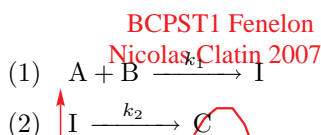
D'autre part, le facteur pré-exponentiel peut être également être modélisé par la théorie d'Eyring. Il reflète le fait que l'efficacité des chocs dépend aussi des positions relatives des molécules qui entrent en collision (facteur géométrique).

4.7 Intermédiaire réactionnel et état de transition.

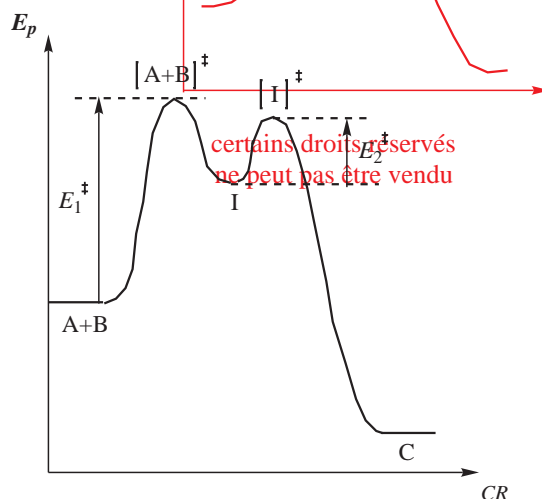
Un intermédiaire réactionnel et un état de transition sont deux choses complètement différentes :

- l'état de transition correspond à un maximum relatif d'énergie potentielle ; il est indétectable et impossible à isoler ;
- un intermédiaire réactionnel correspond, au contraire, à un minimum relatif d'énergie potentielle ; il est donc relativement stable (parfois suffisamment pour être détecté et analysé) et peut éventuellement être isolé.

Considérons le cas d'une réaction $A + B \rightarrow C$, passant par un intermédiaire I selon le mécanisme :



Le diagramme d'énergie potentielle présente un minimum d'énergie potentielle correspondant à l'intermédiaire I, et deux maximum d'énergie potentielle, correspondant aux états de transition des actes élémentaires (1) et (2). Les énergies potentielles des deux états de transition par lesquels passe le système sont quelconques l'une par rapport à l'autre.

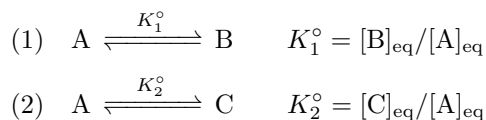


Si le niveau d'énergie de I est nettement plus élevé que celui des réactifs ($A + B$) et celui des produits (C), alors l'intermédiaire peut franchir un des états de transition bien plus facilement que les réactifs ou les produits. En conséquence, si l'intermédiaire est haut en énergie par rapport aux réactifs et aux produits, c'est-à-dire s'il est peu stable, il réagit très vite une fois formée ; ceci justifie l'approximation des états quasi-stationnaires.

5 Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique.

5.1 Position du problème.

Considérons deux réactions parallèles de constantes d'équilibre K_1° et K_2° :

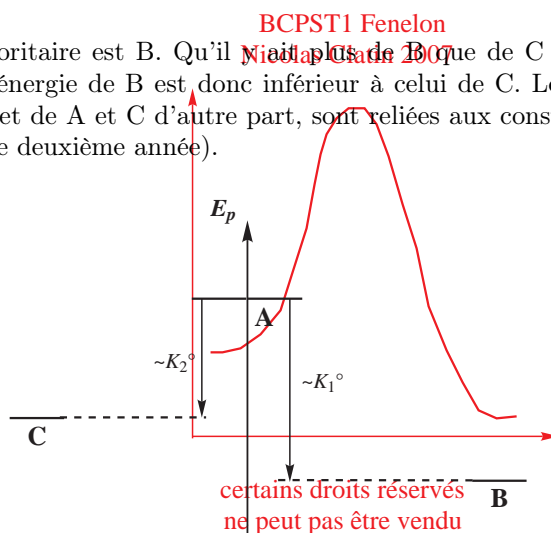


On veut savoir quel est le produit majoritaire obtenu, B ou C.

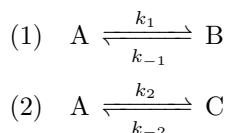
On peut d'abord considérer les choses sous l'aspect thermodynamique : le produit majoritaire à l'équilibre est le produit le plus stable, c'est-à-dire celui issu de la réaction dont la constante d'équilibre est la plus grande. En effet, si $K_1^\circ > K_2^\circ$, on a de façon évidente :

$$K_1^\circ > K_2^\circ \Rightarrow [B]_{\text{eq}} > [C]_{\text{eq}} \quad (44)$$

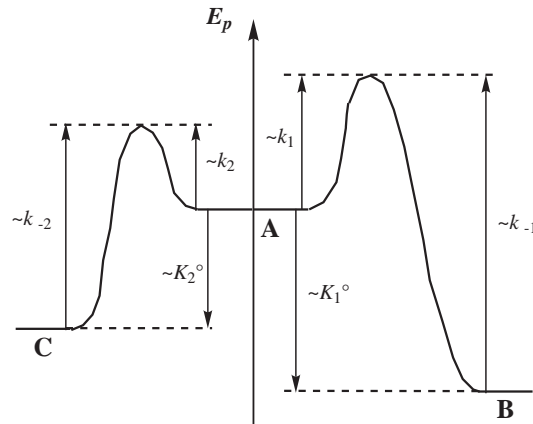
Dans ce cas, le produit majoritaire est B. Qu'il y ait plus de B que de C à l'équilibre signifie que B est plus stable que C. Le niveau d'énergie de B est donc inférieur à celui de C. Les différences entre les niveaux d'énergie de A et B d'une part, et de A et C d'autre part, sont reliées aux constantes d'équilibre des réactions correspondantes (voir le cours de deuxième année).



Il est nécessaire de considérer également l'aspect cinétique. Celui-ci est relié au mécanisme des deux réactions. Supposons qu'ils s'agissent de réactions simples dans les sens direct et inverse ; le système réactionnel se réduit alors à deux actes élémentaires renversables :



Plaçons-nous au début de la réaction, lorsqu'il n'y a quasiment pas de produits ; les actes (-1) et (-2) sont alors négligeables, et on est ramené au cas de deux réactions simples parallèles, étudié au paragraphe 5.1 du chapitre précédent. On a montré que le produit majoritaire est celui qui correspond à la réaction de constante de vitesse la plus grande. Par exemple, si $k_2 > k_1$, le produit majoritaire est C. À l'échelle moléculaire, cela correspond à une barrière d'énergie à franchir plus petite pour (2) que pour (1), soit à un état de transition plus bas en énergie.



Les barrières énergétiques à franchir sont reliées (de façon complexe) aux constantes de vitesse des différents actes élémentaires. Dans l'exemple précédent ($k_2 > k_1$), du fait que B et C sont plus bas en énergie que A et en vertu du principe de réversibilité microscopique, les actes (-1) et (-2) sont plus difficiles que les actes (1) et (2) respectivement.

Il peut arriver que les deux aspects conduisent à la même conclusion, auquel cas le produit majoritaire est clairement identifié. Dans le cas contraire, comme dans l'exemple précédent, les deux aspects donnent des réponses contradictoires.

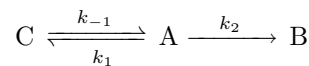
BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

5.2 Obtention du produit thermodynamique ou du produit cinétique.

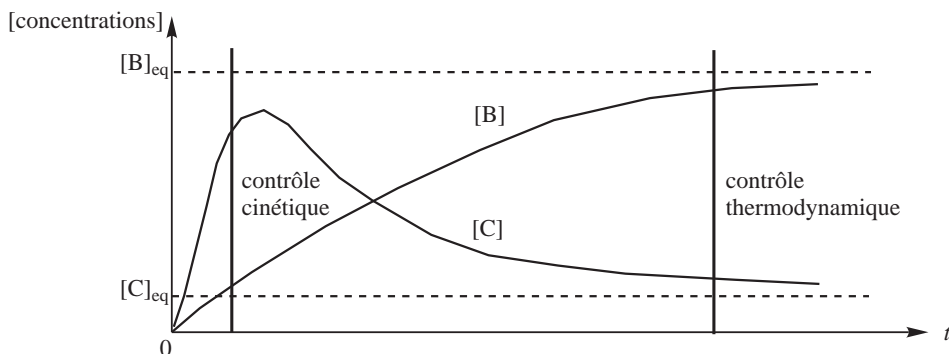
Lorsque les aspects cinétique et thermodynamique sont contradictoires, le produit effectivement obtenu majoritairement **dépend des conditions expérimentales**. Considérons l'exemple précédent d'un produit B plus stable que C, mais formé plus difficilement que C.

Lorsque la réaction débute, les molécules réagissent au hasard des chocs entre elles. Comme l'état de transition menant à C est plus bas en énergie que celui menant à B, une majorité de molécules A se transforme rapidement en C. Cependant, certaines molécules se transforment aussi en B. Bien évidemment, les réactions peuvent se dérouler en sens inverse. Or, d'après le principe de réversibilité microscopique, il est bien plus difficile à B qu'à C de se retransformer en A, étant donné que la barrière énergétique à franchir est bien plus importante. Les molécules B sont donc « bloquées » dans leur état. On peut alors considérer que l'acte élémentaire (-2) est négligeable ; le système réactionnel se réduit alors à :

certains droits réservés
ne peut pas être vendu



ce qui revient à dire qu'une fois qu'une molécule est sous la forme B, elle sort du circuit de réactions (bien évidemment, ceci est un cas extrême mais la conclusion n'est pas changée si l'acte (-2) n'est pas négligeable mais juste plus difficile que les autres). Petit à petit, de plus en plus de molécules finissent ainsi par se trouver sous la forme B. L'évolution des concentrations, dans le cas où les produits cinétique et thermodynamique sont différents, est de la forme :



Pour obtenir le **produit thermodynamique** c'est-à-dire le plus stable (ici B), il faut se placer dans les conditions du

contrôle thermodynamique :

- opérer sur des temps long pour atteindre l'équilibre,
- opérer à haute température pour favoriser le passage par l'état de transition d'énergie élevée qui permet d'aller de A à B.

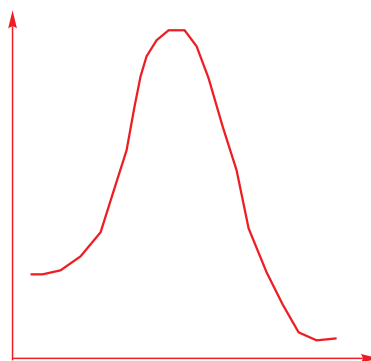
Au contraire, pour obtenir le **produit cinétique**, celui qui se forme le plus rapidement (ici C), il faut se placer dans les conditions du

contrôle cinétique :

- opérer sur un intervalle de temps court pour ne pas atteindre l'équilibre,
- opérer à basse température pour limiter le passage par l'état de transition d'énergie élevée qui permet d'aller de A à B.

BCPST1 Fenelon

Nicolas Clatin 2007



certains droits réservés
ne peut pas être vendu