

Réactions complexes passant par des mécanismes en plusieurs étapes

Une transformation chimique peut être décrite par un mécanisme réactionnel.

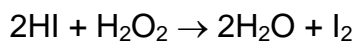
On distinguera la réaction bilan qui reflète la transformation chimique globale

Et le mécanisme réactionnel qui sera constitué d'une suite de réactions élémentaires

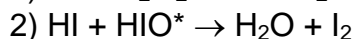
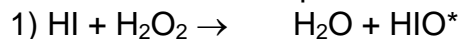
Dans ce mécanisme, des espèces chimiques appelées intermédiaires réactionnels apparaissent

Exemple :

Réaction bilan



mécanisme en 2 étapes avec formation d'un intermédiaire (HIO^*).

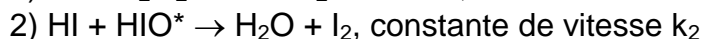


Pour toutes les espèces (réactifs, produits, intermédiaires réactionnels)

La vitesse de production d'une espèce sera égale à la somme des vitesses de formation diminuée de la somme des vitesses de consommation.

Exemple:

mécanisme avec formation d'un intermédiaire (HIO^*).



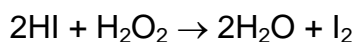
$$\text{Vitesse de formation de } \text{H}_2\text{O} = v_1 + v_2 = k_1 [\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{HI}] [\text{HIO}^*]$$

Comment établir la loi de vitesse globale lorsque la réaction passe par un mécanisme complexe?

1) A partir de l'équation bilan

Ecrire la vitesse globale de formation des produits ou de disparition des réactifs

Exemple



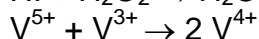
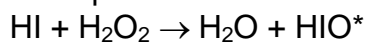
$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

2) Examiner le mécanisme réactionnel

Principe de la simplicité maximale.

Chaque processus élémentaire du mécanisme se réduit à la formation où à la rupture d'un nombre limité et petit de liaisons chimiques où bien au transfert d'un petit nombre de particules .

Exemples:



Principe de l'étape la plus lente où limitante.

On considère une réaction complexe qui met en jeu des étapes consécutives.

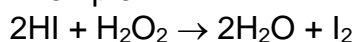
Si l'une des étapes est beaucoup plus lente que toutes les autres, elle imposera sa vitesse à la réaction globale.

Ce principe n'est valable que si les vitesses des autres étapes sont beaucoup plus rapide que l'étape limitante

Dans ce cas la vitesse globale de la réaction est égale à la vitesse de l'étape limitante.

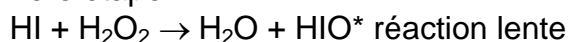
.

Exemple

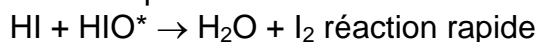


mécanisme

1ère étape



2ème étape



La vitesse de la réaction va dépendre uniquement de la réaction 1 qui est la plus lente.

L'ordre global sera égal à la molécularité de cette étape élémentaire

$$v = k_2 [\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Si la loi de vitesse ne dépend pas de la concentration en intermédiaire, cette loi est valable et peut être utilisée pour calculer la vitesse globale de la réaction.

$$v_{\text{globale}} = k_2 [\text{HI}] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Remarque : il n'y a pas toujours de réaction au sein d'un mécanisme suffisamment lente pour pouvoir appliquer le principe de l'étape limitante.

Comment établir la loi de vitesse globale si aucune étape n'est limitante?

A l'aide du mécanisme, écrire les vitesses de production des espèces (réactifs et produits)

Développer alors la loi de vitesse exprimée préalablement à l'aide de la transformation chimique globale.

Si la loi de vitesse ne dépend pas de la concentration en intermédiaire, cette loi est valable et peut être utilisée pour calculer la vitesse de la réaction.

Si la loi dépend de la concentration en intermédiaires réactionnels, la loi de vitesse doit être améliorée pour ne plus dépendre d'une espèce intermédiaire.

Comment éliminer la concentration en espèces intermédiaires?

Principe de l'état d'équilibre

Si une étape du mécanisme correspond à un processus réversible très rapide
On pourra faire l'hypothèse que la réaction a atteint l'état d'équilibre

Exemple :

Soit dans un mécanisme réactionnel, un processus élémentaire réversible de type
 $A + R \rightleftharpoons B + P$

Cette réaction réversible correspond à 2 processus élémentaires d'ordre global deux

$$v_1 = v_{\text{directe}} = k_1 [A] [R]$$

$$v_{-1} = v_{\text{inverse}} = k_{-1} [B] [P]$$

vitesse globale de la réaction réversible $v = d[B]/dt = v_1 - v_{-1}$

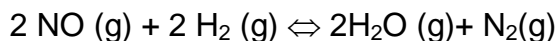
$$v = d[B]/dt = k_1 [A] [R] - k_{-1} [B] [P]$$

Lorsque l'équilibre est atteint, $v = 0$

$$\text{Donc } k_1 / k_{-1} = ([B] [P] / [A] [R])$$

Exemple 1:

soit la transformation chimique globale suivante



Mécanisme

1) $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$, étape rapide (équilibre atteint)

2) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, étape lente

3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, étape rapide

pour exprimer la vitesse globale de la réaction j'utilise le principe de l'étape limitante

$$v = v_{\text{étape lente}} = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

v dépend de l'intermédiaire $[\text{N}_2\text{O}_2]$ donc il faut remplacer $[\text{N}_2\text{O}_2]$ dans cette loi car $[\text{N}_2\text{O}_2]$ est une inconnue

la réaction 1 est rapide donc l'équilibre peut être atteint rapidement

je peux appliquer le principe de l'état d'équilibre et écrire que $v_1 = v_{-1}$

À l'équilibre, $k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2]$, donc $[\text{N}_2\text{O}_2] = k_1/k_{-1} [\text{NO}]^2$

Je remplace dans la loi de vitesse globale, $[N_2O_2]$ par la relation précédemment trouvée

$$\text{Alors } v = (k_1 k_2 / k_{-1}) [H_2] [NO]^2$$

Cette loi de vitesse est utilisable car elle ne dépend plus de la concentration en espèce intermédiaire.

Lorsque le mécanisme réactionnel ne présente pas d'étapes réversibles rapides, le principe de l'état stationnaire va permettre d'éliminer la concentration en espèces intermédiaires.

Principe de l'état stationnaire.

Si des espèces chimiques très réactives, intermédiaires, interviennent dans un mécanisme réactionnel, la concentration de ces espèces reste toujours très faible et pratiquement constante lorsque l'état stationnaire est établi.

Donc après une période d'induction, la variation de concentration en chaque intermédiaire est pratiquement nulle.

Cette approximation permet d'écrire que $d[\text{espèce intermédiaire}]/dt = 0$

La vitesse de production d'une espèce intermédiaire qui est égale à la somme des vitesses de formation diminuée de la somme des vitesses de consommation pourra donc être égale à zéro.

Pour chaque intermédiaire, une équation pourra être générée.

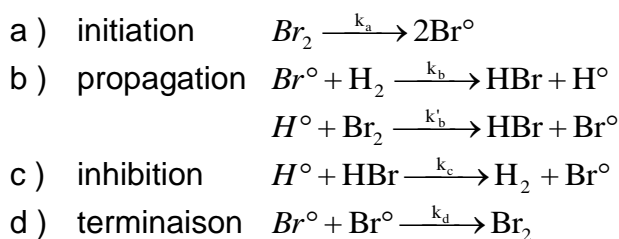
Ce qui revient à écrire n équations à n inconnues (n étant le nombre d'espèces intermédiaires)

Et de résoudre un système de n équations à n inconnues.

Ainsi pour chaque intermédiaire, on pourra exprimer la concentration de ces derniers en fonction des concentrations en espèces quantifiables (réactifs, produits ou catalyseurs) et les constantes de vitesses des différentes étapes du mécanisme et établir ainsi la loi de vitesse de la réaction globale.

Exemple 2:

La réaction $H_2 (g) + Br_2 (g) \rightarrow 2 HBr (g)$ est une réaction complexe qui passe par le mécanisme suivant :



L'équation chimique de la transformation globale est $H_2 (g) + Br_2 (g) \rightarrow 2 HBr (g)$.

Les vitesses d'apparition des produits et de disparition des réactifs s'écrivent en fonction de la stoechiométrie de la transformation chimique globale.

$$\text{Soit } v_{\text{globale}} = - d[\text{H}_2]/dt = - d[\text{Br}_2]/dt = \frac{1}{2} d[\text{HBr}]/dt$$

$$v_{\text{globale}} = \frac{1}{2} d[\text{HBr}]/dt = v_b + v'_b - v_c$$

La vitesse de formation de HBr ne conduit pas une loi de vitesse globale acceptable puisqu'elle dépend d'espèces chimiques intermédiaires.

Dans ce mécanisme les espèces intermédiaires sont les espèces radicalaires Br° et H° .

Pour obtenir une loi de vitesse qui ne dépend plus de la concentration en intermédiaire réactionnel, on doit appliquer le principe d'état stationnaire sur les deux intermédiaires réactionnels H° et Br° .

$$d[\text{Br}^\circ]/dt = 0 = 2v_a - v_b + v'_b + v_c - 2v_d$$

$$d[\text{H}^\circ]/dt = 0 = v_b - v'_b - v_c$$

d'où

$$v_a = v_d \text{ soit } k_a[\text{Br}_2] = k_d[\text{Br}^\circ]^2$$

de cette relation je peux isoler $[\text{Br}^\circ]$.

et

$$\text{avec la relation } v_b = v'_b + v_c = k_b[\text{Br}^\circ][\text{H}_2] = k'_b[\text{H}^\circ][\text{Br}_2] + k_c[\text{H}^\circ][\text{HBr}]$$

je peux remplacer $[\text{Br}^\circ]$

et isoler $[\text{H}^\circ]$

revenons maintenant à la loi de vitesse globale de la transformation chimique

$$v_{\text{globale}} = \frac{1}{2} d[\text{HBr}]/dt = v_b + v'_b - v_c$$

$$\text{or nous savons que } d[\text{H}^\circ]/dt = 0 = v_b - v'_b - v_c$$

$$\text{donc } d[\text{HBr}]/dt = 2v'_b = 2k'_b[\text{H}^\circ][\text{Br}_2]$$

si l'on remplace dans cette expression, $[\text{H}^\circ]$ par l'expression obtenue en appliquant l'état stationnaire, après réarrangement nous obtenons la loi de vitesse suivante:

$$v_{\text{globale}} = \frac{1}{2} d[\text{HBr}]/dt = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \text{ avec } k = k_b(k_a/k_d)^{1/2} \text{ et } k' = k_c/k'_b$$