

III. Exemples de réactions complexes

1. Deux réaction successives d'ordre 1

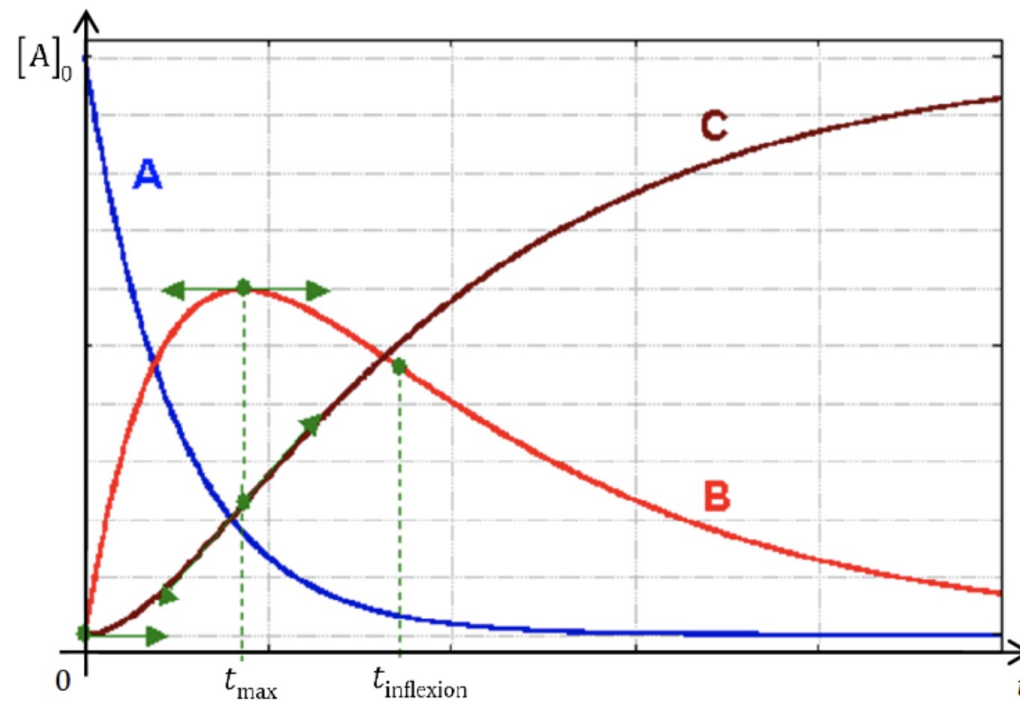
On cherche l'évolution des concentrations des espèces intervenant dans les réactions supposées totales :

Supposons que seul le réactif A est présent initialement, alors $[B]_0 = [C]_0 = 0$.

Alors

III. Exemples de réactions complexes

1. Réaction équilibrée avec ordre 1 dans les deux sens



A et B disparaissent à l'état final, les réactions sont bien totales dans ce modèle.

III. Exemples de réactions complexes

1. Deux réaction successives d'ordre 1

Supposons de plus que

Alors pour

$[C](t)$ ne dépend que de k_1 ,

la réaction (1) limite la vitesse globale et est donc dite « **cinétiquement déterminante** ».

La vitesse globale est approximativement égale à la vitesse de la réaction cinétiquement déterminante.

De plus,

La concentration de B reste négligeable devant celles de A et C.

Elle peut alors être considérée comme quasiment constante : elle est dite **quasi-stationnaire**.

III. Exemples de réactions complexes

2. Autres exemples

- **Réaction équilibrée** avec ordre 1 dans les deux sens (*cf. question 3 de l'exercice 4 du TD1*)



On peut établir qu'à l'état final, $[B]_{\infty}/[A]_{\infty} = k_+/k_-$.

- Deux réactions **parallèles** simultanées totales et d'ordre 1



On peut établir qu'en tout instant, $[B](t)/[C](t) = k_1/k_2$.

Entraînez-vous ! (solutions dans la polycopié)

IV. Mécanismes réactionnels

1. Notions fondamentales

Une équation bilan ne donne aucune information sur les mécanismes microscopiques qui se déroulent par étapes (selon le nombre de réactifs impliqués) appelés actes élémentaires.

- **Acte élémentaire :**

Processus dans lequel peu d'entités (1, 2 ou 3 molécules, ions ou atomes) interagissent et produisent aussi peu de nouvelles entités. La **molécularité** est le nombre de réactifs impliqués.

Un acte élémentaire est noté avec une flèche unique.

Les coefficients stœchiométriques sont les nombres réels d'entités interagissant.

Loi de van't Hoff : un acte élémentaire possède une loi de vitesse avec ordre, dont les ordres partiels sont les coefficients stœchiométriques. L'ordre global est égal à la molécularité.

- **Intermédiaires réactionnels (IR) :**

Produit peu stable d'un acte élémentaire, se transforme rapidement en une autre espèce.

Les IR ne figurent pas dans le bilan global de réaction et existent en très petite quantité dans le mélange réactionnel. Ces espèces peu stables sont de différentes natures (radicaux libres, carbocations notamment).

IV. Mécanismes réactionnels

2. Deux approximations sur les actes élémentaires

Nous reprenons ici les résultats établis pour une réaction équilibrée avec ordre 1 dans les deux sens.

- **Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AEQS)**

Cette approximation concerne une succession de réactions élémentaires dont l'une a une constante de vitesse beaucoup plus faible que les autres.

En première approximation, la vitesse de la réaction est égale à la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante, qui est celle ayant la constante de vitesse la plus faible.

- **Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS, ou encore approximation de Bodenstein)**

Après un court instant, la concentration d'un IR très réactif reste négligeable devant celle des autres espèces et est quasiment constante : elle est dite quasi-stationnaire.

Cela consiste aussi à considérer que la vitesse de formation des IR est égale à leur vitesse de disparition.

IV. Mécanismes réactionnels

3. Exemple (exercice IV-6 du polycopié)

- Réaction considérée : $(R) \quad 4HBr(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) + 2Br_2(g)$

1. Peut-il s'agir d'un acte élémentaire ?

- Mécanisme proposé en 3 actes élémentaires :
 - (1) $HBr + O_2 \rightarrow HBrOO \quad k_1$
 - (2) $HBrOO + HBr \rightarrow 2HBrO \quad k_2$
 - (3) $HBrO + HBr \rightarrow H_2O + Br_2 \quad k_3$

2. Vérifier que l'équation de la réaction est bien obtenue par une combinaison linéaire des étapes du mécanisme réactionnel.

IV. Mécanismes réactionnels

3. Exemple (exercice IV-6 du polycopié)

3. Déterminer la loi de vitesse de la réaction (si nécessaire, on pourra appliquer l'AEQS aux IR).

La réaction admet-elle un ordre ?

4. Pourquoi dit-on que l'étape (1) est cinétiquement déterminante ?

IV. Mécanismes réactionnels

4. Influence de la température

D'une façon très générale, la vitesse de réaction augmente lorsque la température augmente.

- **Loi d'Arrhenius (loi semi-empirique)**

Pour les réactions avec ordre, la constante de vitesse k varie généralement selon

avec E_a l'**énergie d'activation** (molaire) de la réaction et A le facteur pré-exponentiel.

- Quelques définitions :

L'évolution d'une transformation peut-être représenté par un **chemin réactionnel** (abstrait ou non).

La **coordonnée de réaction** u (variable abstraite) positionne l'état du système sur ce chemin.

Le tracé de l'énergie en fonction de la coordonnée de réaction est appelé **diagramme de réaction**.

IV. Mécanismes réactionnels

4. Influence de la température

- **Modèle du complexe activé**

La loi d'Arrhenius s'interprète simplement dans le cas d'un acte élémentaire bimoléculaire : $A+B \rightarrow C$
Quand $u = 0$, A et B sont bien séparés. Quand $u = 1$, A et B ont formé l'entité stable C.

Entre les deux, le système doit passer par un état d'énergie potentielle $E_p(u)$ élevée et donc très **instable**, appelé état de transition correspondant à un **complexe activé** de durée de vie très courte.

Les chocs dits « efficaces », possédant une énergie suffisante ($> E_a$), permettent la transformation. La vitesse est proportionnelle à leur nombre, lui-même proportionnel au facteur de Boltzmann :