

Cinétique
chimique

Réactions composées

Chapitre 3

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 réaction étudiée était censée être l'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** !

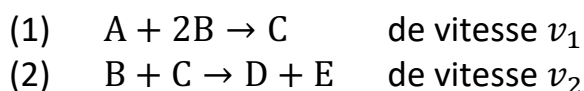
Dans ce chapitre, on va essayer de **faire le lien** entre ces deux approches : comment relier la loi de vitesse constatée expérimentalement pour une réaction macroscopique à son mécanisme réactionnel ?

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 dans lequel se produisent deux réactions macroscopiques :



Exprimer les vitesses v_1 et v_2 en fonction des variations temporelles de concentrations que les réactions engendrent :

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 :

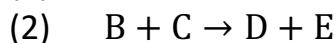
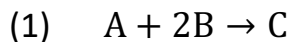
$$\frac{d[X]}{dt} =$$

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)

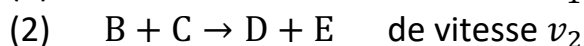


Que représentent ces équations ? Quel est le statut de C ? Rappeler les moléculaires...

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 14.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 tout d'abord ce qu'on avait conclu quant à la loi de vitesse d'une équation macroscopique **quelconque** dans un système (*donc a priori se déroulant selon un mécanisme en plusieurs étapes*) :

Pour un acte élémentaire... c'est différent ! Sa loi de vitesse est prévisible !

Raisonner sur :

- une décomposition $A \rightarrow \dots$:

- un choc bimoléculaire $A + B \rightarrow \dots$:

... et si $A=B$, l'acte élémentaire est $2A \rightarrow \dots$:

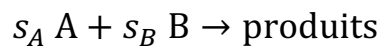
Généralisation :

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 14.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 !

Conclusion : on va rechercher des situations qui vont être solubles très simplement, au moins de manière approchée !..

- les réactions « renversables » : paragraphe II ;
- les réactions « successives » : paragraphe III ;
- les réactions « jumelles » (ou « parallèles ») : paragraphe V.

II - Réactions renversables

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

Écrire le mécanisme et dessiner un profil énergétique.

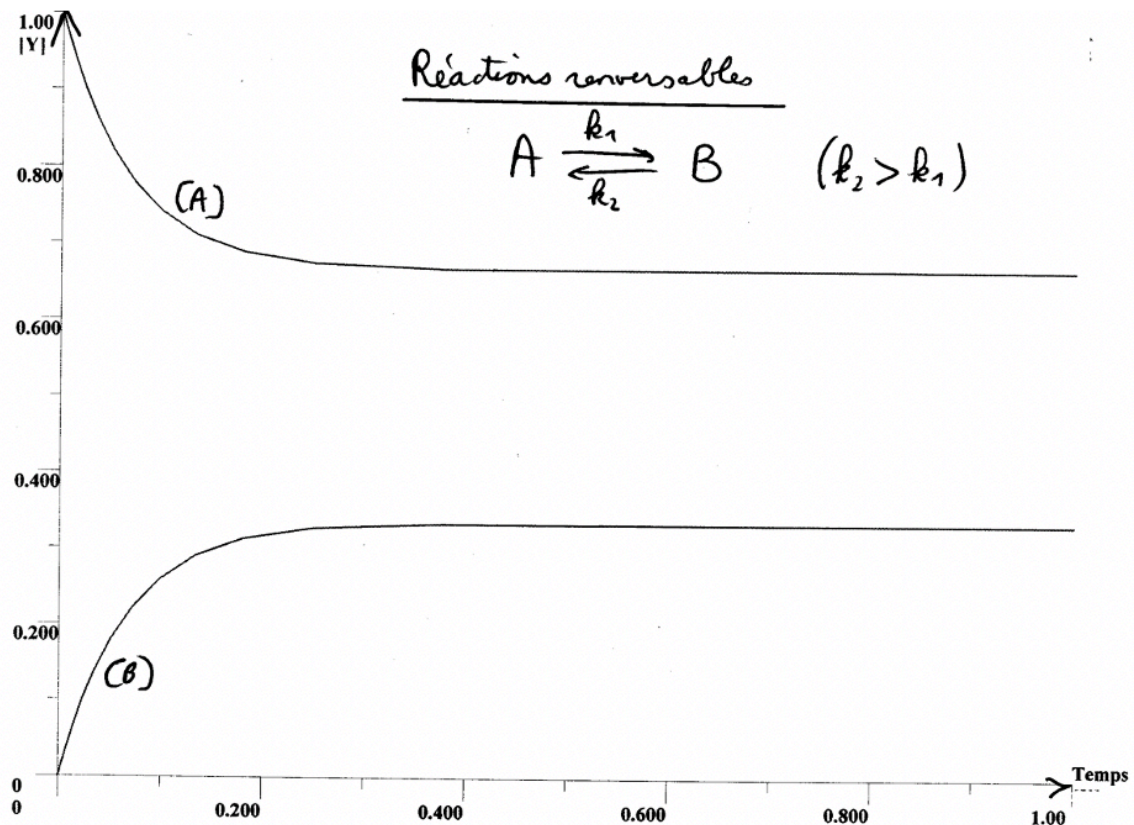
II.1 Étude d'un cas modèle

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.

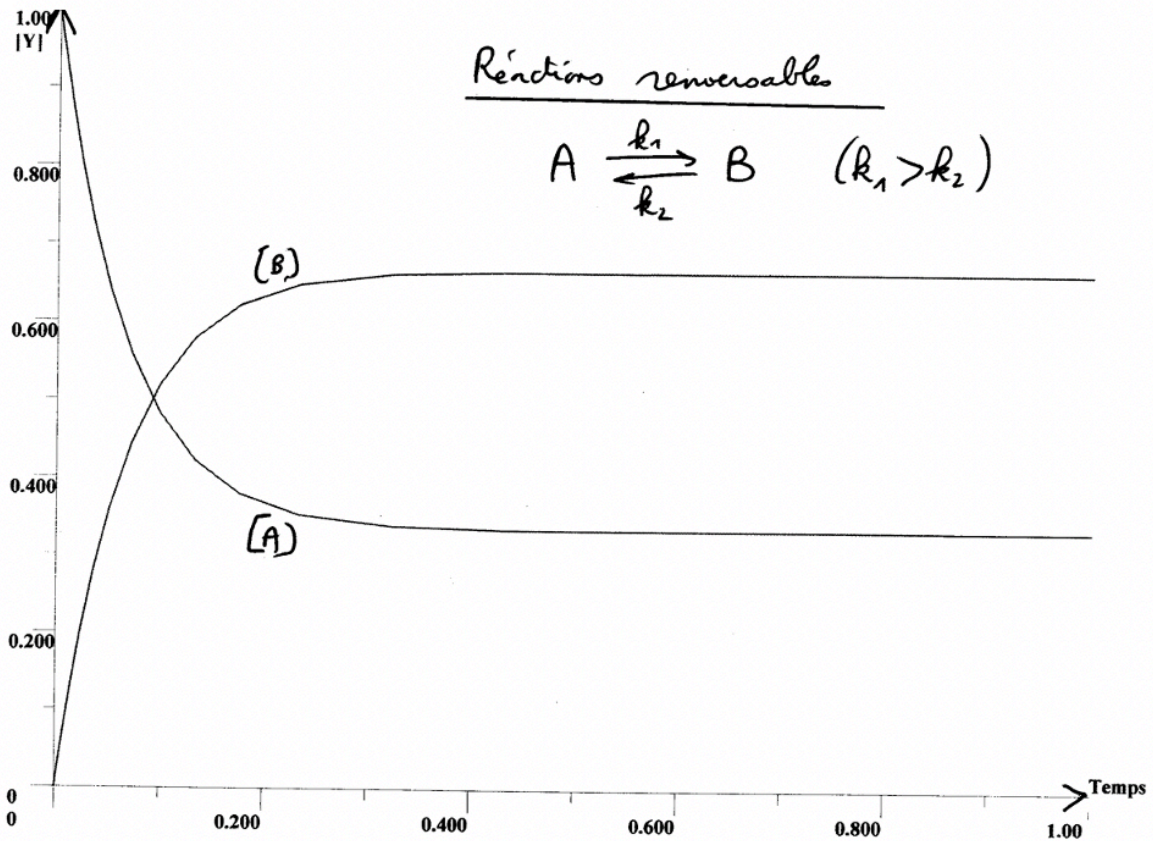
On dispose pour cela de logiciels, par exemple Cinewin (document 5) ou ChimGene.

Exemple de résultats : document 5, 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 $s_A A \rightleftharpoons s_B B \dots$

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 » ?

- 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 ...