

LC 5 : ASPECT CINÉTIQUE DES RÉACTIONS COMPLEXES

Élément imposé : Pré-équilibre rapide

Bibliographie

1. Chemical kinetics, Wright
2. Fosset, tout-en-un PCSI

Introduction pédagogique

Niveau : L1

Prérequis :

1. Définition de la vitesse de réaction [L1]
2. Définition d'un acte élémentaire [L1]
3. Loi de Van't Hoff [L1]
4. Ordre partiel et total d'une réaction [L1]
5. Aspect énergétique des actes élémentaires (loi d'Arrhénius, chemin réactionnel) [L1]

Objectifs :

1. Bien faire comprendre aux élèves l'intérêt de la cinétique chimique comme outil de compréhension microscopique
2. Montrer de façon claire et précise aux élèves comment obtenir une loi cinétique sans se perdre dans toutes les équations

Difficultés :

1. Bien comprendre la méthode afin de pouvoir la mettre en oeuvre sans se tromper pour ne pas aboutir à la fameuse équation $0 = 0$

Exemples de TP Détermination d'une vitesse de réaction : étude d'une réaction selon différents param

Exemples de TD calculs et détermination de lois cinétiques à l'aide d'approximations

Table des matières

1	Introduction	2
2	Mécanismes réactionnels complexes	2
3	Détermination de la loi de vitesse d'une réaction complexe	3
4	Conclusion	7
5	Questions	8
6	Remarques	8

1 Introduction

Nous avons vu dans le cours précédent comment déterminer des ordres de réactions à l'aide de la loi de Van't Hoff. Vous avez vu les actes élémentaires et comment écrire leur vitesse de réaction mais comment faire lorsqu'il y a plusieurs actes élémentaires ? Les lois cinétiques vont être alors plus complexes et nous verrons comment s'en sortir de façon méthodique.

La chimie étant une science expérimental les études cinétiques que vous avez pu voir lors du dernier cours vont avoir une utilité majeure comme nous allons le voir dans ce cours.

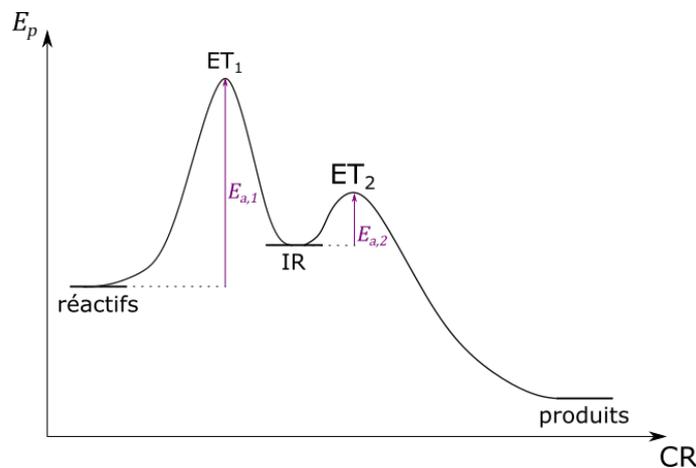
2 Mécanismes réactionnels complexes

Un acte élémentaire : correspond à une étape se déroulant au niveau microscopique et passant par un unique état de transition. Vous avez vu avec cela la loi de Van't Hoff qui indique que les ordres partiels de chaque réactif dans la loi vitesse de l'acte élémentaire sont égaux aux coefficients stoechiométriques de chaque réactif.

Mécanisme réactionnel : succession d'actes élémentaires qui définissent une réaction chimique

Une réaction composée est une réaction chimique qui n'est pas un acte élémentaire.

Le profil réactionnel d'une réaction chimique peut se représenter ainsi :



Ce profil énergétique correspond à une réaction composée qui est une succession de deux actes élémentaires.

IR représente ici un intermédiaire réactionnel : c'est une entité moléculaire ayant une durée de vie faible provenant des réactifs et qui va réagir pour donner les produits.

Nous allons voir que l'étude des intermédiaires réactionnels est primordial dans la mise en place de la loi cinétique.

On peut avoir deux grandes classes de réactions composées

2.1 Réaction en séquence ouverte

On les appelle aussi réaction par stade : chaque intermédiaire réactionnel formé est consommé dans l'étape suivante et n'est pas régénéré.

L'équation bilan de la réaction correspond alors seulement à la somme de chacune des étapes.

L'oxydation du monoxyde d'azote peut s'écrire selon ces deux actes élémentaires :



On peut identifier l'intermédiaire réactionnel : N_2O_2

En faisant la somme de ces deux réactions on obtient bien l'équation de réaction :



2.2 Réaction en séquence fermée

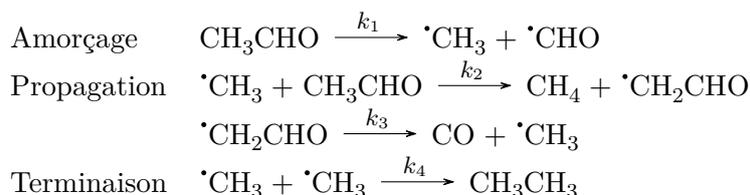
Aussi appelé réaction en chaîne : au moins un des intermédiaires réactionnels est formé, consommé puis reformé.

Ces réactions sont constituées de 3 étapes :

1. Amorçage : création du premier intermédiaire réactionnel
2. Propagation : Transformation progressive des réactifs en produits par formation et consommation d'intermédiaires réactionnels. Cette étape peut être décomposée en plusieurs actes élémentaires
3. Terminaison : consommation des derniers intermédiaires réactionnels

Dans ces réactions, l'équation bilan de la réaction se retrouve en sommant toutes les étapes de la propagation

Regardons la réaction complexe de décomposition de l'éthanal :



On remarque que si on somme (COMBINAISON LINEAIRE) les différents actes élémentaires de la propagation on obtient l'équation bilan suivante :

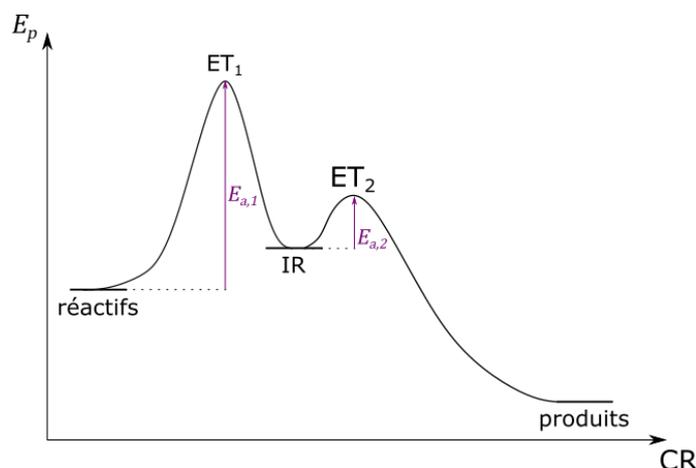


3 Détermination de la loi de vitesse d'une réaction complexe

Afin de trouver les lois cinétiques des réactions que l'on a vu en première partie il va falloir faire différentes approximations.

3.1 AECD

Lorsque l'on a plusieurs actes élémentaires, la réaction la plus lente est celle qui va imposer la vitesse globale de la réaction. On va avoir un profil énergétique qui va ressembler à la courbe suivante :

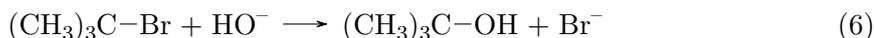


D'après la loi d'Arrhénius que vous connaissez :

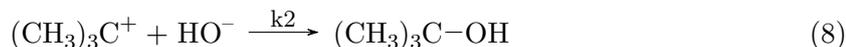
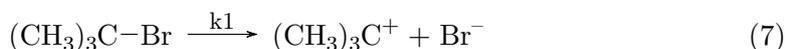
$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Leftrightarrow k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

on voit que $k_2 \gg k_1$: la première étape est donc cinétiquement déterminante. On peut considérer que la deuxième étape est instantanée.

On étudie l'hydrolyse du bromure de tert-butyle, qui peut s'écrire selon la réaction suivante que vous verrez très prochainement :



Ce mécanisme comporte deux actes élémentaires :



Comment cela a-t-il pu être déterminé ? Une étude cinétique de cette réaction a été réalisée et a pu démontrer que la loi de vitesse pouvait s'écrire :

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \quad (9)$$

Ainsi on voit que la vitesse de réaction globale ne dépend que de la concentration en bromure de tert-butyle. La première étape est appelé **étape cinétiquement déterminante**.

On a : $k_1 \ll k_2$ donc la deuxième réaction se fait très rapidement et la vitesse globale ne dépend donc que de la première étape.

**Insérer code python avec comme paramètre le rapport k_1/k_2 **

On a remarqué qu'une autre réaction très similaire ne possède pas du tout la même vitesse globale de réaction. L'hydrolyse du bromure de méthyle :



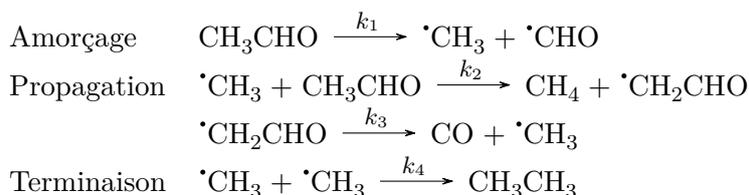
a pour loi de vitesse : $v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{HO}^-]$ la réaction se fait donc en un seul acte élémentaire.

\Rightarrow L'étude de la cinétique de la réaction donne des informations microscopique

3.2 AEQS

L'approximation des états quasi-stationnaires, ou approximation de Bodenstein, consiste à considérer que la vitesse de formation des espèces très réactives (radicaux, ions, ...) est égale à leur vitesse de disparition. En d'autres termes, il est supposé qu'ils sont consommés aussitôt qu'ils sont formés, d'où une concentration nulle.

Revenons sur la réaction de décomposition de l'éthanal :



Comment étudier une réaction de ce type ? Une approche méthodique et claire permet de résoudre ce genre de système.

Méthode :

1. Exprimer la vitesse globale de la réaction à l'aide d'un réactif ou du produit qui apparaît le moins souvent dans le mécanisme : ici par exemple on peut prendre le méthane
2. Avec le principe de Bodenstein on enlève les intermédiaires réactionnels qui peuvent apparaître et dont on ne connaît pas les concentrations : ici les IR sont $\cdot\text{CH}_3$ et $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$

Cela donne pour la vitesse globale :

$$v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} \quad (12)$$

$$= k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (13)$$

On voit apparaître la concentration en radical méthyle : on applique le principe de Bodenstein aux deux espèces radicalaires :

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 \quad (14)$$

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_2\text{CHO}]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \quad (15)$$

On obtient en combinant ces deux équations : $v_1 = 2v_4$:

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] = 2k_4[\cdot\text{CH}_3]^2 \quad (16)$$

On a donc une expression de la concentration en radical avec des concentrations que l'on connaît. On peut injecter cette solution dans notre équation pour obtenir la loi de vitesse finale :

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (17)$$

On remarque que l'on a une loi cinétique proportionnel a la concentration en réactif d'ordre trois demi !

On va maintenant voir l'importance de la comparaison entre les résultats obtenus théoriquement et l'expérience ! En effet n'oublions jamais que la chimie est une science expérimentale :

Sur diapo : on pose les calculs et on montre la nécessité de faire une nouvelle approximation

On va regarder la réaction composée d'oxydation du monoxyde d'azote :



Cette réaction peut se décomposer selon divers actes élémentaires :



On va utiliser l'AEQS sur l'intermédiaire formé :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = 0 \quad (21)$$

$$= k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad (22)$$

On a ainsi :

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2[\text{O}_2]} \quad (23)$$

On peut donc obtenir la loi de vitesse pour notre réaction :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \quad (24)$$

$$= \frac{1}{2} 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad (25)$$

$$= \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \quad (26)$$

Problème : l'analyse expérimentale de la réaction donne une loi de vitesse du type : $v = k_{exp}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$! D'autres hypothèses doivent être faites !

3.3 Pré-équilibre rapide

On a les actes élémentaires suivants :



Si on considère que le mécanisme 2 peut être ignoré par rapport à la réaction inverse $k_{-1} \gg k_2[\text{O}_2]$. Cela équivaut à dire que le taux de la réaction inverse est très grand devant le taux de la deuxième réaction.

Cela veut dire que la réaction ne pourrait pas avancer. Ce n'est pas tout à fait le cas. On va plutôt considérer ici qu'il y a un équilibre au niveau de la réaction réversible : on

parle de pré-équilibre rapide.

On a donc pour la première réaction :

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \quad (29)$$

De plus en considérant

On peut considérer que l'on a un pré-équilibre sur la réaction 1 : si on suppose que $k_1 \gg k_2$ et $k_{-1} \gg k_2$ alors on a :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] \quad (30)$$

On peut donc exprimer la vitesse de la réaction :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \quad (31)$$

$$= k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad (32)$$

Or on ne sait rien encore sur $[\text{N}_2\text{O}_2]$, on va utiliser l'approximation faite :

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2 \quad (33)$$

On obtient donc comme loi de vitesse :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (34)$$

On voit qu'on a bien obtenu une loi de vitesse qui correspond bien aux résultats expérimentaux avec $k_{exp} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$:

$$v = k_{exp}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (35)$$

4 Conclusion

On a pu mettre en évidence les lois cinétiques de réactions très complexes pouvant avoir de nombreux intermédiaires réactionnels à l'aide de différentes approximations sur ces intermédiaires.

Ouverture sur la catalyse avec photo du profil réactionnel

5 Questions

1. Étape de terminaison de la dégradation de l'éthanal ?
2. Définition d'un IR : un IR ne peut réagir que pour former des produits ?
3. A quoi ça sert de déterminer une loi de vitesse ?
4. Connaître une loi de vitesse dans l'industrie ?
5. Ordre 0 : a-t-on intérêt à concentrer les espèces dans le réacteur ou à multiplier les réacteurs ? Ordre 0 = vitesse indep des concentrations
6. Difficulté : notion de bilan de réaction. Oxydation de NO : l'étape -1 annule l'étape 1.
7. Définition d'un intermédiaire réactionnel pour une élève de L1 ?
8. Est-ce que tous les IR ont une durée de vie courte ?
9. Profil réactionnel d'un mécanisme par stade où la seconde étape est cinétiquement déterminante ? Dans combien de réaction est-il impliqué ? Peut-on dire qu'il n'est produit qu'une fois. Non car on peut aller de l'IR vers les réactifs puis reformer l'IR. Que ce passe-t-il si l'IR est plus stable que R et moins que P ?
10. Intérêt particulier de la réaction de l'hydrolyse ?
11. Dans le cas de l'oxydation de NO, l'AEQS ne marche pas. Du coup l'AEQS ne marche jamais ?
12. Si on connaît la loi de vitesse, on peut déterminer sans ambiguïté le mécanisme
13. On peut toujours remonter aux loi de vitesse ?
14. Différence mécanisme avec acte élémentaire en parallèle vs série ?
15. Partie expérimentale : est-ce que ça marche totale ?
16. Si on change la concentration, on change le mécanisme ? la loi de vitesse ? On peut changer la nature de l'étape cinétiquement déterminante
17. Des espèces chimique qui intervient dans la loi de vitesse sans être dans le bilan ? Catalyseur
18. Ordre de réaction tjrs entier ? Il y a tjrs un ordre ?

6 Remarques

1. Def d'un IR : espèce avec une durée de vie qui est produite puis consommée dans la réaction. Minimum locale d'énergie potentielle
2. On est pas obligé d'avoir que des questions de cinétiques
3. Qu'est ce que tu changerais si tu devais refaire ta leçon ?
4. Gaëtan : introduire la notion de choc efficace ; + de profil réactionnel
5. Il faut faire des choix : présenter moins de chose mais plus en profondeur.
6. Un peu trop rapide sur certains points.
7. attention au vocabulaire
8. Cas où les réactions sont en parallèle : compliqué

9. Difficulté : savoir quelle approximation utiliser. On doit vérifier les hypothèses.
10. Où gagner du temps : pas besoin de réintroduire les trucs en prérequis où bien présenter un exemple. Ne pas parler des réactions en chaîne.
11. On connaît pas le mécanisme d'une réaction ? EN proposer et comparer la cinétique à l'expérience.
12. C'est l'acte le plus lent qui impose sa vitesse : ne pas dire la réaction la plus lente
13. Des fois l'AECD et l'AEQS donne les mêmes résultats.
14. Hypothèse de l'AEQS.
15. lien entre $\frac{dIR}{dt} = 0$ et les relations entre les vitesses pas assez marqué.
16. Nomenclature en prérequis
17. Plus de temps pour la résolution mathématique
18. Problème de cinétique dans l'industrie.