

Objectif : À partir de documents, découvrir la notion de mécanismes réactionnels

I Cinétique complexe

La description de la cinétique d'un système chimique peut faire intervenir plusieurs sources lois de vitesse. On sait en particulier que pour atteindre un équilibre chimique, le système doit pouvoir évoluer dans le sens direct et dans le sens indirect.

En 1899, M. Bodenstein étudieⁱ l'équilibre de décomposition de la molécule HI selon la réaction d'équation bilan :



Il observe, à 393 °C, l'évolution de la quantité (notée x) de HI_{g} dissocié en fonction du temps. Les résultats expérimentaux sont donnés sur la figure 1 pour une concentration initiale $c = 1 \text{ mol}/22,4\text{L}$.

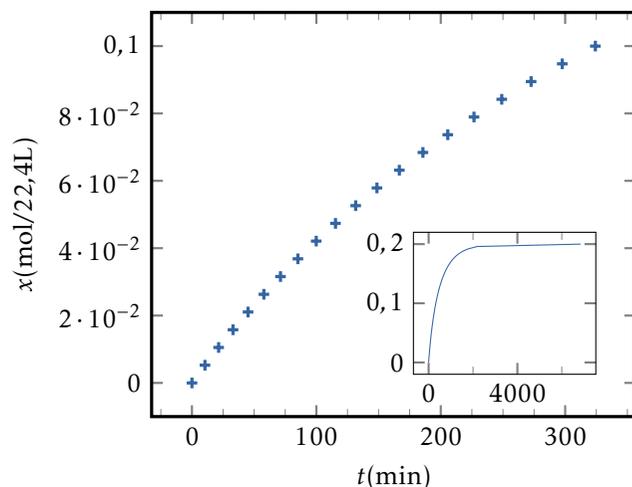


FIG. 1 : Évolution de la fraction x (en mol/22,4L) de HI dissocié.

i. Max Bodenstein, "Gas reactions in chemical kinetics II. Effect of the temperature on the formation and decomposition of hydrogen iodide," Zeitschrift für physikalische Chemie 29, 295-314 (1899)

1. En quoi ces données assurent-elles que la réaction se produit à la fois dans le sens direct et dans le sens indirect ?
2. En admettant que les lois de de vitesse sont d'ordre 2 par rapport à HI_{g} pour le sens direct et d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs pour le sens indirect, déterminer le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2

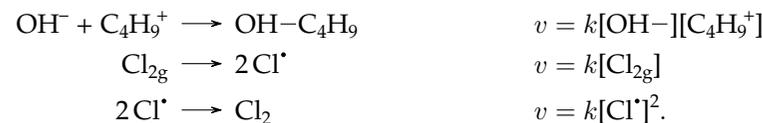


3. Mesurer la constante k_1 et en déduire la constante k_2 .
4. On considère une réaction $A \xrightleftharpoons[k_B]{k_A} B$ d'ordre 1 par rapport au réactif dans le sens direct et dans le sens indirect. Établir et résoudre les équations différentielles d'évolution de $[A]$ et $[B]$ pour les conditions initiales $[A] = c$ et $[B] = 0$.

II Du microscopique à la cinétique macroscopique

Il s'avère que chaque réaction chimique décrite par un bilan macroscopique est la combinaison de plusieurs processus microscopiques nommés *actes élémentaires*, qui constituent le *mécanisme réactionnel*. Ils créent et consomment des *intermédiaires réactionnels*. Ce sont des molécules très instables, des radicauxⁱⁱ en phase gazeuse par exemple, qui n'apparaissent pas dans le bilan macroscopique car elles sont complètement consommées.

La vitesse d'un acte élémentaire s'exprime toujours comme un produit des réactifs y participant. On aura donc par exemple :



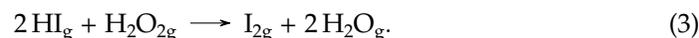
En revanche, il ne sera pas toujours facile d'établir une loi de vitesse pour l'équation bilan macroscopique à partir de celles des actes élémentaires.

ii. un radical est une espèce possédant un nombre impair d'électron comme un atome de Br^\bullet ou de H^\bullet .

III Réactions successives

III.1 Réaction de formation de I₂

Considérons la réaction d'équation bilan :



1. On observe que les ordres partiels sont 1 pour chacun des deux réactifs. Cette réaction peut-elle être un acte élémentaire ?

2. On propose le mécanisme suivant :



Écrire les équations différentielles vérifiées par les concentrations : [HI], [H₂O₂], [HOI], [I₂] et [H₂O].

3. La figure 2 donne les intégrations numériques de ces équations différentielles dans 3 cas particuliers : $k_1 = k_2$, $k_1 = 10k_2$, $k_2 = 10k_1$. Les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

(a) Attribuer à chaque courbe l'espèce chimique dont elle décrit l'évolution.

(b) Attribuer à chaque figure le rapport des constantes de vitesse qui lui correspond.

4. L'intermédiaire réactionnel [HOI] est très réactif. Que peut-on en déduire sur le rapport des constantes $k_2 > k_1$? En déduire que la vitesse globale de la réaction (3) est peu différente de celle de l'étape (4) et qu'on retrouve bien une cinétique d'ordre 2.

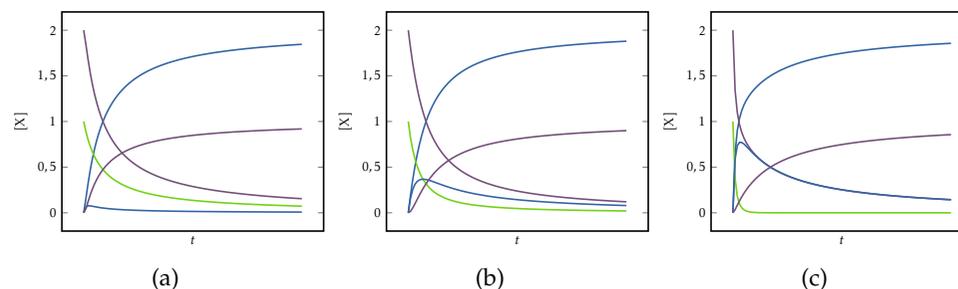


FIG. 2 : Intégration numérique du mécanisme de la question 2.

État quasi-stationnaire et étape cinétiquement déterminante

Dans un mécanisme formé de réactions successives (dit « réaction par stades ») l'étape la plus lente impose sa vitesse aux étapes ultérieures. On la nomme *étape cinétiquement déterminante*.

Un intermédiaire réactionnel [IR] formé difficilement par une étape et consommé très rapidement par une étape ultérieure voit sa concentration être quasiment constante. On dit qu'il est dans un *état quasi-stationnaire* pour lequel on écrira $\frac{d[\text{IR}]}{dt} \simeq 0$.

1. Appliquer l'approximation de l'état quasistationnaire à l'intermédiaire réactionnel du mécanisme de la question 2. En déduire l'expression de la vitesse globale de la réaction.
2. Déterminer la valeur de la concentration de l'intermédiaire réactionnel (tant qu'elle reste pratiquement constante) en fonction des concentrations de celles des espèces figurant dans l'équation bilan et des constantes de vitesse.

III.2 Étude analytique

On considère le mécanisme suivant :



Initialement, les concentrations en *chB* et C sont nulles et on note *a* celle en A.

1. Établir les équations différentielles d'évolution des concentrations en A, B et C.
2. En déduire d'abord $[A](t)$, puis $[B](t)$ et enfin $[C](t)$.

IV Réactions en chaîne

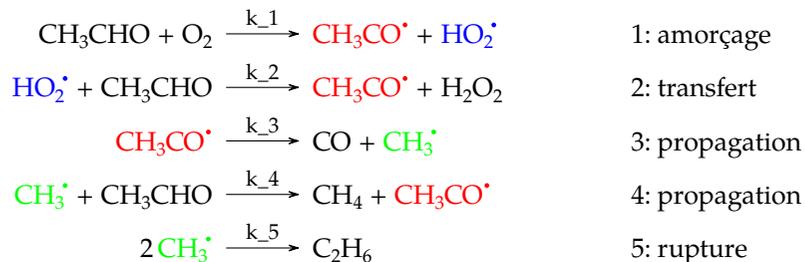
Réaction en chaîne

Un réaction en chaîne est un mécanisme réactionnel dans lequel un intermédiaire réactionnel produit puis consommé dans deux étapes est régénéré au cours d'une étape ultérieure.

On considère la réaction de décomposition thermique de l'éthanal CH_3CHO , d'équation bilan :



On a identifié le mécanisme suivant :



1. Identifier les intermédiaires réactionnels. Lesquels sont régénérés ?
2. Proposer différentes combinaisons d'actes élémentaires réalisant le bilan macroscopique. En déduire que la production d'un seul intermédiaire réactionnel peut conduire à la production de nombreuses molécules de CH_4 . Cette propriété est caractéristique des *réactions en chaîne*.
3. On peut montrer qu'on a :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = [\text{CH}_3\text{CHO}][\text{O}_2] \left(2k_1 + k_4 \sqrt{\frac{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_5[\text{O}_2]}} \right). \quad (8)$$

Simplifier l'équation (8) si les constantes de vitesse des étapes d'amorçage et de transfert sont négligeables devant celles des étapes de propagation. Quels sont alors les ordres partiels ?

On illustre ce processus sur le schéma de la figure 3

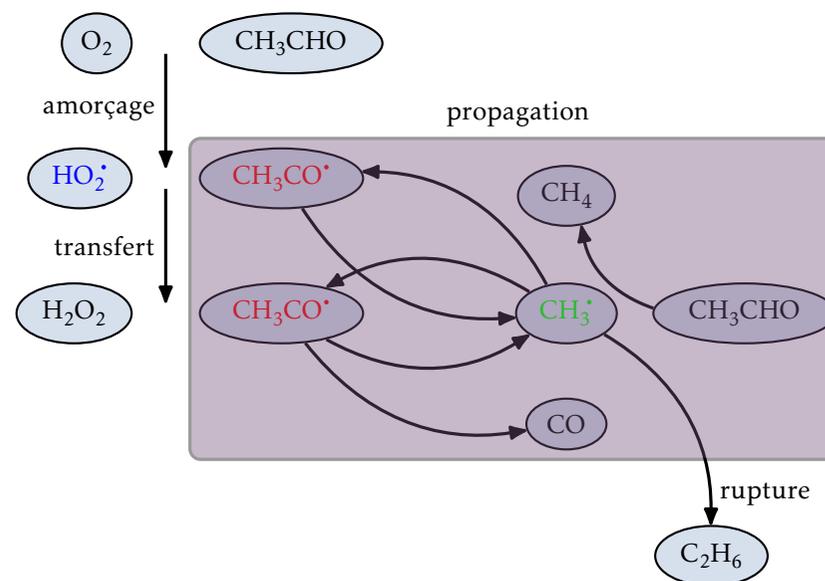


FIG. 3 : Mécanisme d'une réaction en chaîne. On peut observer plusieurs étapes de propagation pour une seule étape d'initiation.