

**Cinétique chimique**  
**A E Q S et**  
**Mécanismes réactionnels**

**14-15 avril 2020**

**J. Toyir, FP- Taza, USMBA**  
**Département BCG**  
**Filière LPAPC**  
**Module Cinétique et Catalyse**

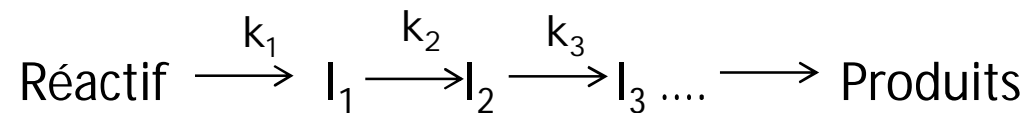
# Différents types de mécanisme

2 grands types de mécanisme

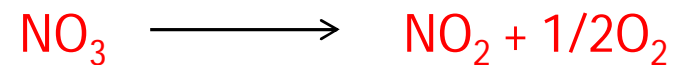
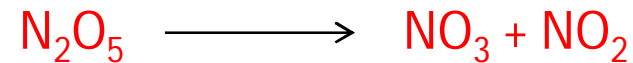
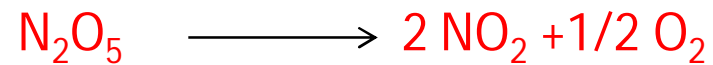
- Mécanismes par stades
- Mécanisme en chaîne

## V -1) Mécanismes par stades

Tout intermédiaire réactionnel formé dans une étape est consommé dans l'étape suivante et n'est pas régénéré :



Exemple :



## V -2) Réactions en chaîne

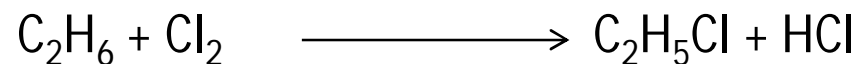
Certains intermédiaires sont consommés puis régénérés

Généralement 3 phases simultanées:

- phase d 'amorçage (formation de radicaux libres)
- phase de propagation
- phase de terminaison

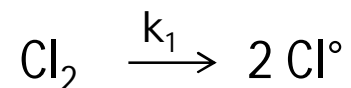
## V -2) Réactions en chaîne

Exemple :

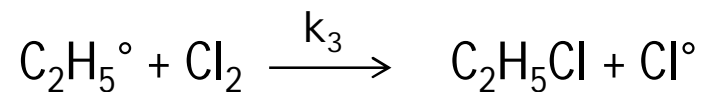
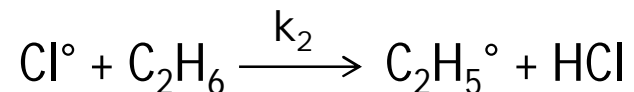


Mécanisme proposé :

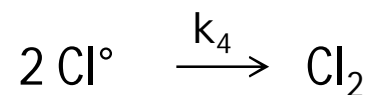
☞ Phase d'amorçage :



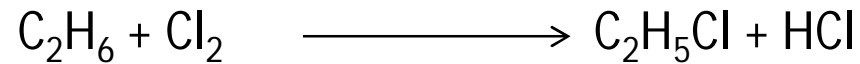
☞ Phase de propagation :



☞ Phase de terminaison :



## V -2) Réactions en chaîne



$$v = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]}{dt} = \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$

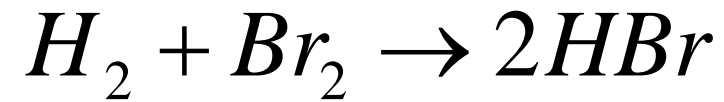
$$v = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{Cl}^\circ] \quad \Rightarrow \quad v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{d[\text{Cl}^\circ]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}^\circ][\text{C}_2\text{H}_6] + k_3[\text{C}_2\text{H}_5^\circ][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}^\circ]^2$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\circ]}{dt} = 0 = k_2[\text{Cl}^\circ][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5^\circ][\text{Cl}_2]$$

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}^\circ]^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad [\text{Cl}^\circ] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]$$

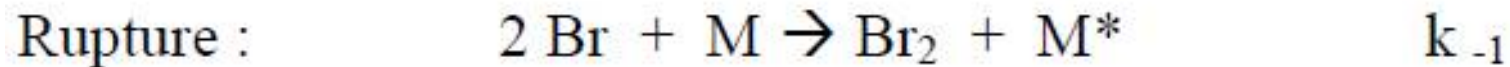
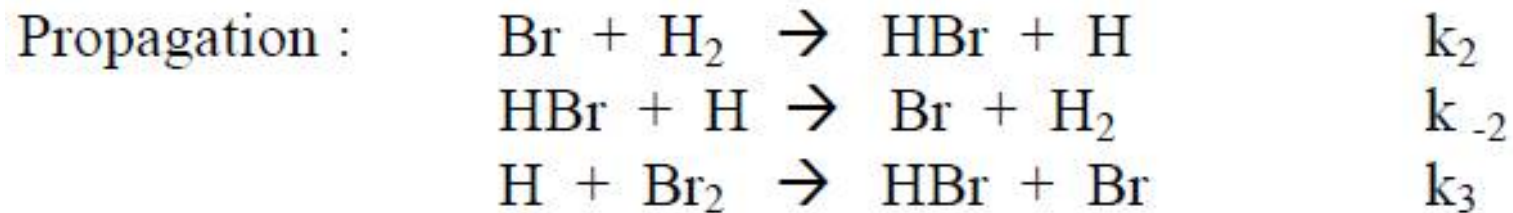
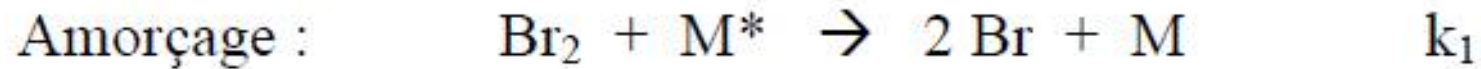
## V -2) Réactions en chaîne



$$v = k \frac{C_{H_2} \sqrt{C_{Br_2}}}{1 + K' \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}$$



Mécanisme :



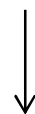


Écriture de la loi de vitesse :

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = v_2 - v_{-2}$$

$$v = k_2[H_2][Br] - k_{-2}[H][HBr]$$

Intermédiaires réactionnels instables : radicaux H et Br



**A. E. Q. S**

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 \quad \text{(i)}$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_{-2} + v_3 - 2v_{-1} \quad \text{(ii)}$$

$$\text{(i)+(ii)} \quad 2v_1 = 2v_{-1} \quad [Br] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \quad \text{(iii)}$$

$$\text{(i) et (iii)} \quad [H] = \frac{k_2[H_2][Br]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} = \frac{k_2[H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Br_2]^{1/2}$$

D'où :

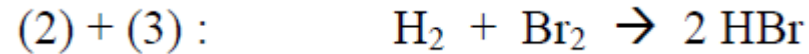
$$v = k_3[Br_2][H] = k_2k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3 + k_{-2} \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

**Expérimentalement**, on a trouvé  
un ordre 1 par rapport à  $H_2$  et  $\frac{1}{2}$  par rapport à  $Br_2$

Ce qui correspond bien au **modèle théorique**  
proposé:

$$v = k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

**Remarque 1.** Bilan par combinaison linéaire des étapes de propagation:



Pareil si l'on fait  $[(1) + (2)]/2 + (2) + (3)$  on obtient la même équation chimique car **la rupture est l'inverse de la propagation.**

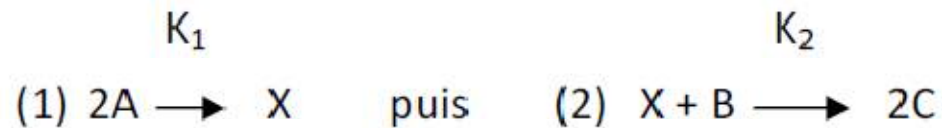
**Remarque 2.** Si on avait défini la loi de vitesse par rapport à  $\text{Br}_2$ , on aurait obtenu pareil:

$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = v_1 + v_3 - v_{-1} = v_3 = v_2 - v_{-2} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

car **la rupture est l'inverse de la propagation**

### Travail n°3 : cinétique des réactions complexes-suite/Etude de deux réactions successives d'ordre 2

Soit le schéma cinétique:



Toutes les réactions sont totales: (1) est du second ordre par rapport à A et du premier ordre par rapport à X. Les concentrations initiales en X et C sont nulles.  $[A]_{(0)}$  et  $[B]_{(0)}$  sont notées  $a$  et  $b$ .

- 5) a) A quelle condition portant sur les vitesses des constituants A et C peut-on appliquer l'approximation des états quasi stationnaires à l'espèce X?

5

a) Pour appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S) à l'espèce X; il faut que  $v_{dA} \approx v_{fC}$

$$\begin{cases} v_{dA} = \text{vitesse de disparition de } \underline{A} \\ v_{fC} = \text{vitesse de formation de } \underline{C} \end{cases}$$

b) Montrer qu'un tel état, s'il existe, ne peut s'établir qu'après une certaine durée.

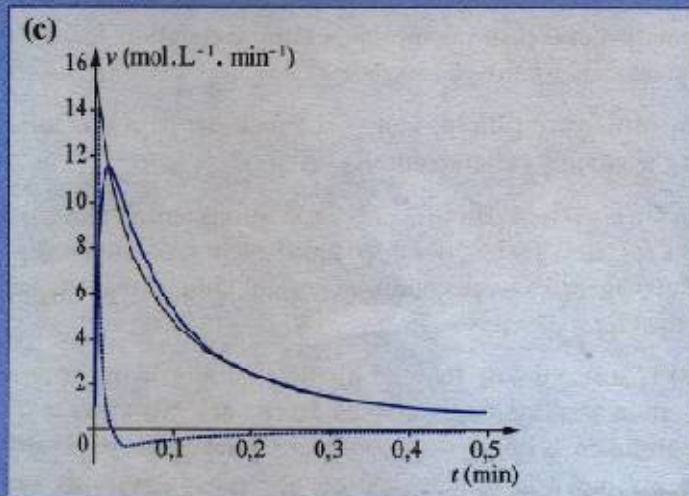
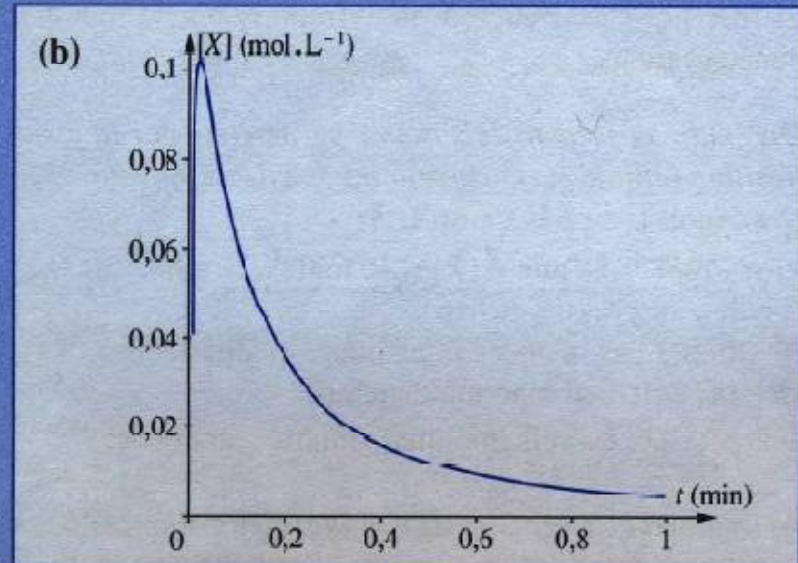
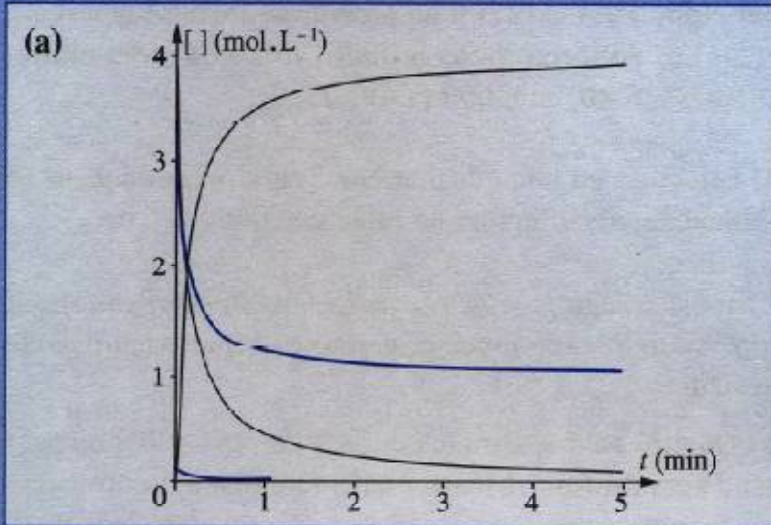
b) Initialement  $v_{dA} > 0$  et  $v_{fC} = 0$   
au cours de la réaction  $t > 0$   $v_{dA} \searrow$  et  $v_{fC} \nearrow$   
car  $[X] \nearrow$ . Par conséquent, il va y avoir un  
temps  $t$  pour lequel  $v_{dA} \approx v_{fC}$  et pour lequel  
on va atteindre l'état quasi-stationnaire.

c) On cherche à déterminer les conditions permettant à un tel état de s'établir durablement dans le système étudié. Peut-on utiliser une condition portant uniquement sur les constantes de vitesse ?

c) Non, car selon la valeur du quotient  $\frac{a}{b}$ ;  
l'espèce X peut être un produit ou un intermédiaire

d) L'utilisation du logiciel Maple a permis de tracer un certain nombre de graphiques décrivant l'évolution temporelle du système. A partir de ces graphiques, voir ci-dessous, vérifier si l'utilisation des approximations est justifiée.

**Aide :** Utiliser la composition initiale et la stoechiométrie des réactions pour identifier les courbes du document (a).





d) La courbe 1 montre que  $[X]_t$  est presque toujours négligeable (~~est~~) devant deux au moins des trois concentrations  $[A]_t$ ,  $[B]_t$  et  $[C]_t$  e a d:

$$\begin{array}{l} \text{ou} \\ \text{ou} \\ \text{ou} \\ \text{ou} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} [X]_t \ll [A]_t \text{ et } [B]_t \\ [X]_t \ll [A]_t \text{ et } [C]_t \\ [X]_t \ll [B]_t \text{ et } [C]_t \\ [X]_t \ll [A]_t; [B]_t \text{ et } [C]_t \end{array} \right.$$

Ceci est confirmé par la courbe 2 qui montre que  $([X]_t)_{\max} \ll a \text{ et } b$

La courbe 3 montre que la vitesse de formation de X est  $(v_f X)_t \ll v_1 \text{ et } v_2$  dès que  $t > 0,25$