

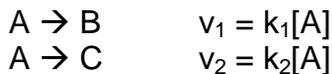
Réactions complexes

I Réactions composées

A. Réactions parallèles

1) Lois de vitesse

C'est le cas où un ou plusieurs réactifs participent à des réactions différentes.
On prend le cas suivant :



La vitesse de formation ou de consommation de chaque constituant est donnée par :

$$\begin{array}{l} v_A = d[A] / dt = -v_1 - v_2 = -(k_1+k_2)[A] \\ v_B = d[B] / dt = v_1 = k_1[A] \\ v_C = d[C] / dt = v_2 = k_2[A] \end{array}$$

2) Calculs des concentrations en fonction du temps

→ On intègre les équations de vitesse des constituants, et on trouve :

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -(k_1 + k_2)t$$

$$\Leftrightarrow [A] = [A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow [B] - [B]_0 = -\frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_0$$

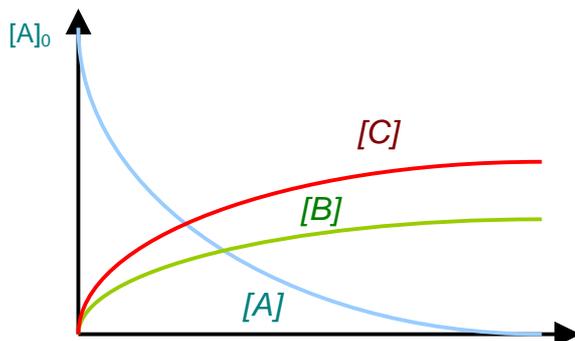
$$\Leftrightarrow [B] = \frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_0 \times (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad \text{si } [B]_0 = 0$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow [C] - [C]_0 = -\frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_0 \times e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_0$$

$$\Leftrightarrow [C] = \frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_0 \times (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad \text{si } [C]_0 = 0$$

3) Comparaison des vitesses

Si l'on trace la courbe des concentrations en fonction du temps, on obtient :



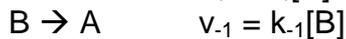
Si la vitesse de formation d'un composé (donnée par la constante de vitesse) est plus grande que l'autre, on aura en fin de réaction plus de ce composé. Attention, cela ne marche que si les mêmes stœchiométries sont produites pour chaque réaction.

Ici, on voit que $[C]_f > [B]_f$, on en conclut que la deuxième réaction est la plus rapide, ou $k_2 > k_1$.

B. Réactions opposées

1) Lois de vitesse

Lorsque deux processus impliquent la même réaction mais dans un sens différent :



La vitesse de formation ou de consommation de chaque constituant est donnée par :

$$v_A = d[A] / dt = -v_1 + v_2 = k_{-1}[B] - k_1[A]$$

$$v_B = d[B] / dt = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

$$\text{Et on a } [A]_0 = [A] + [B]$$

2) Calculs des concentrations en fonction du temps

On obtient cette fois-ci des équations plus difficiles à résoudre. On remarque que l'on a une équation différentielle du premier ordre pour A. On peut alors la résoudre :

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0$$

► Équation sans second membre

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_{-1})dt$$

$$\Rightarrow \ln[A] = -(k_1 + k_{-1})t + \text{cte} \Rightarrow [A] = C \times e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

► Solution particulière

$$\frac{d(C \times e^{-(k_1 + k_{-1})t})}{dt} = -(k_1 + k_{-1})C \times e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1}[A]_0$$

$$\Leftrightarrow \frac{dC}{dt} \times e^{-(k_1 + k_{-1})t} - C(k_1 + k_{-1}) \times e^{-(k_1 + k_{-1})t} = -(k_1 + k_{-1})C \times e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1}[A]_0$$

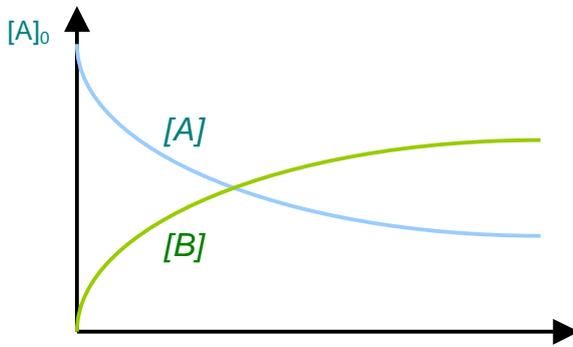
$$\Leftrightarrow \frac{dC}{dt} = k_{-1}[A]_0 \times e^{(k_1 + k_{-1})t} \Rightarrow C = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \times (e^{(k_1 + k_{-1})t} + e)$$

► Solution générale

$$[A] = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 (1 + e^{1-(k_1 + k_{-1})t})$$

3) Comparaison des vitesses

Si l'on trace la courbe des concentrations en fonction du temps, on obtient :



La réaction finit par atteindre un équilibre, qui dépend des constantes de vitesses des réactions opposées. Plus les réactions sont rapides, plus l'équilibre est rapidement atteint.

C. Réactions Consécutives

1) Lois de vitesse

Lorsque les réactions s'enchaînent :



La vitesse de formation ou de consommation de chaque constituant est donnée par :

$$v_A = d[A] / dt = -v_1 = -k_1[A]$$

$$v_B = d[B] / dt = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

$$v_C = d[C] / dt = v_2 = k_2[B]$$

$$\text{Et on a } [A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

2) Calculs des concentrations en fonction du temps

On trouve comme résultats de ces équations :

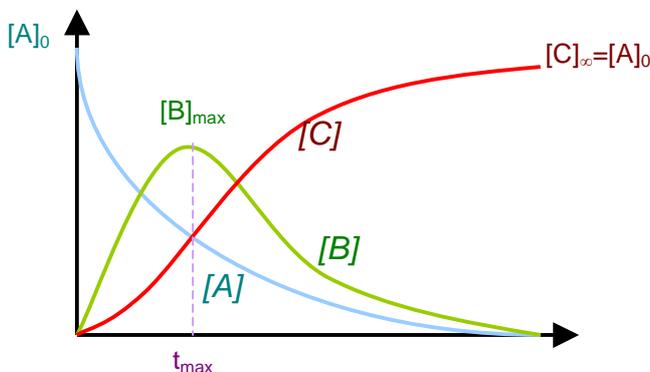
$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

3) Comparaison des vitesses

Si l'on trace la courbe des concentrations en fonction du temps, on obtient :



Cette fois-ci on observe des allures particulières pour chaque réactant. On remarque qu'au bout d'un certain temps t_{\max} , dit **temps d'induction**, la concentration en B est maximale.

Si la deuxième réaction est la plus rapide, alors on observe que la réaction tend vers $A \rightarrow C$, et qu'on n'observe presque pas de B.

II Principes et approximations cinétiques

A. Approximation de l'État Quasi-Stationnaire

On a vu que lorsque k_2 est beaucoup plus grande que k_1 , $[B]$ tend vers 0. On dit que l'étape 1 **impose sa vitesse**, elle est **cinétiquement déterminante**. D'après la loi de conservation de la masse, on trouve :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \approx [A] + [C]$$

$$\Rightarrow 0 \approx \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} \Leftrightarrow v_1 \approx v_2$$

Cela signifie qu'autant de B est formé et consommé. On considère alors B comme une espèce intermédiaire, et on écrit l'**approximation de l'état quasi-stationnaire** :

$$v_B = \frac{d[B]}{dt} \approx 0$$

► Dans l'exemple précédent

$$\rightarrow v_B = d[B] / dt = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] = 0$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

► Limites de l'AEQS

L'AEQS présente un écart avec la réalité très important pour des temps trop courts (avant t_{max}). Cependant, elle constitue une très bonne approximation lorsque k_2/k_1 est important.

Ainsi on n'applique l'AEQS qu'à des intermédiaires réactionnels ou des molécules très réactives et après le temps d'induction.

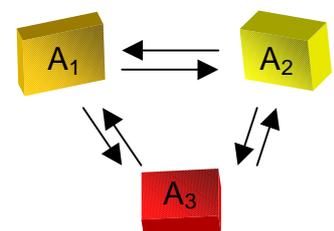
B. Principe de micro-réversibilité

Lorsque l'on considère deux processus élémentaires inverses, le chemin suivi par l'un ou l'autre est le même, quelque soit le sens.

C. Principe de l'équilibre détaillé

Pour une réaction globale à l'équilibre, chaque processus élémentaire qui la compose est à l'équilibre.

D. Principe du moindre changement de structure

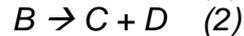


Tout processus impliquant la coupure de deux liaisons ou plus n'est probablement pas élémentaire. On remarque qu'une *élimination concertée* est un processus élémentaire.

III Réaction par stades

A. Exemple global

Soit la réaction $A = 2C + E$ décrite par les processus suivants :



On fait l'AEQS sur B et D :

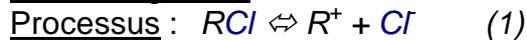
$$v_B = 0 = 2v_1 - v_2$$

$$v_D = 0 = v_2 - 2v_3$$

La vitesse globale est donnée par $v = v_E = v_3$. En croisant cette équation avec les équations de l'AEQS, on trouve $v = v_1 = k_1[A]$.

B. Substitutions nucléophiles

1) SN₁



On fait l'AEQS de l'intermédiaire carbocationique R^+ :

$$v_R = d[R^+]/dt = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[RCl] - k_{-1}[R^+][Cl^-] - k_2[R^+][OH^-] = 0$$

On en déduit la valeur de $[R^+]$:

$$[R^+] = \frac{k_1[RCl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

La vitesse globale est donnée par $v = v_{ROH} = k_2[R^+][OH^-]$. En substituant la valeur trouvée précédemment, on trouve :

$$v = k_2[R^+][OH^-] = \frac{k_2 k_1 [RCl][OH^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

Cependant, on trouve expérimentalement que la loi de vitesse est de la forme $v = k[RCl]$. On est en fait en présence d'un cas limite où la vitesse d'halogénéation du carbocation est très inférieure à celle de l'hydroxylation.

Ce qui donne $k_{-1}[Cl^-] \ll k_2[OH^-]$, et on retrouve la loi de vitesse expérimentale.

2) SN₂



$$v = v_{\text{CH}_3\text{OH}} = v_1 = k_1[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-] \text{ Tout simplement ...}$$

IV Réactions en chaînes

A. Étapes de la réaction

Une réaction en chaîne possède une séquence fermée dans son mécanisme. On distingue plusieurs étapes :

_ l'**amorçage**, qui est la première réaction ayant lieu, elle initie la propagation. Elle ne consomme que les réactifs de départ.

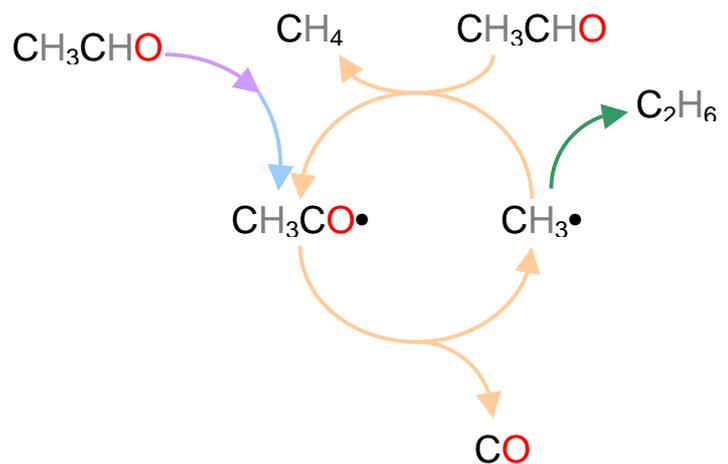
_ la **propagation**, qui s'effectue un certain nombre de fois en fonction de la **longueur de chaîne**. C'est la transformation des différents intermédiaires à l'intérieur de la boucle.

_ la **terminaison**, elle consomme des intermédiaires pour donner des produits finaux.

B. Exemple de réaction en chaîne

Ex :

- (1) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CHO}\cdot$
 (x) $\text{CHO}\cdot \rightarrow \text{CO} + \text{H}\cdot$
 (y) $\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$
 (2) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\cdot$
 (3) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$
 (t) $2 \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$



Les processus x et y correspondent aux réaction de **transfert**. Ils lient l'amorçage à la propagation.

On obtient alors les produits primaires : CH_4 , CO , C_2H_6 et H_2 .

On détermine alors les transformations indépendantes :
 $n_s = n_c - n_{cl} = n(\text{CH}_4, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_6, \text{H}_2, \text{CH}_3\text{CHO}) - n(\text{C}, \text{O}, \text{H}) = 5 - 3 = 2$

On a deux transformations indépendantes :

- (A) $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CO} + \text{CH}_4$
 (B) $\text{CH}_3\text{CHO} = \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{CO}$

Le mécanisme de chacune de ces réactions est déterminé en croisant les processus de la réaction globale :

- (A) = (2) + (3)
 (B) = (1) + (x) + (y) + (2) + (t)

C. Longueur de chaîne

On définit la **longueur de chaîne** λ comme le nombre de fois que s'effectue une propagation pour chaque amorçage. On la définit comme suit :

$$\lambda = \frac{\text{vitesse de propagation}}{\text{vitesse de l'amorçage}}$$

► Méthode pour trouver la loi de vitesse

_ On écrit l'équation de vitesse de chaque processus :

$$v_x = k_x \prod C_i^{v_{i,x}}$$

Ex : $v_1 = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]$

_ On écrit la vitesse de formation de chaque constituant :

$$v_i = \frac{1}{v_i} \times \frac{dC_i}{dt} = \sum v_{i,x} v_x$$

Ex : $v_{\text{CH}_3\bullet} = v_1 + v_2 - v_3 - 2v_t = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 [\text{CH}_3\text{CO}\bullet] - k_3 [\text{CH}_3\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_t [\text{CH}_3\bullet]^2$

_ On fait l'AEQS sur chaque radical libre :

$$\frac{d[\text{radical}]}{dt} = 0$$

_ On veut l'expression de la vitesse globale. D'après son expression, on cherche à exprimer les radicaux libres en fonction de CH_3CHO .

$$v = -\frac{1}{2} v_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{v_1 + v_y + v_3}{2} = [\text{CH}_3\text{CHO}] (k_1 + k_y [\text{H}\bullet] + k_3 [\text{CH}_3\bullet])$$

D. Synthèse de HBr

Réaction globale : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$

Processus :

- | | | |
|---------|---|-------------|
| (1) | $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{Br}\bullet + \text{M}$ | amorçage |
| (2)(-2) | $\text{Br}\bullet + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{H}\bullet$ | propagation |
| (3) | $\text{H}\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}\bullet$ | propagation |
| (-1) | $2 \text{Br}\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$ | terminaison |

On fait l'AEQS des radicaux libres $\text{H}\bullet$ et $\text{Br}\bullet$, très réactifs :

$$\frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 = k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}\bullet] - k_{-2} [\text{H}\bullet] [\text{HBr}] - k_3 [\text{H}\bullet] [\text{Br}_2]$$

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

$$= 2k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] - k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}\bullet] + k_{-2} [\text{H}\bullet] [\text{HBr}] + k_3 [\text{H}\bullet] [\text{Br}_2] - 2k_{-1} [\text{M}] [\text{Br}\bullet]^2$$

En additionnant ces deux expressions, on trouve l'expression de $[\text{Br}\bullet]$:

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] = k_{-1} [\text{Br}\bullet]^2 [\text{M}] \Leftrightarrow [\text{Br}\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]$$

Avec la deuxième équation, on trouve l'expression de $[\text{H}\bullet]$:

$$[\text{H}\bullet] = \frac{k_2 [\text{Br}\bullet] [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_{-2} [\text{HBr}]}$$

La vitesse globale est donnée par $v = v_{\text{HBr}} = v_2 - v_{-2} + v_3$. En substituant les valeurs trouvées précédemment, on trouve :

$$\begin{aligned}
v &= k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \\
&= k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] \left(1 + \frac{k_3[\text{Br}_2] - k_{-2}[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2] + k_{-2}[\text{HBr}]} \right) \\
&= \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2][\text{H}_2]}}{1 + \frac{k_{-2}[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}}
\end{aligned}$$