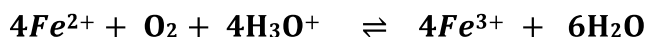


Chapitre 3 : Réactions composées

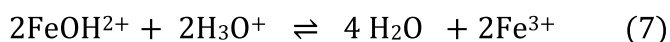
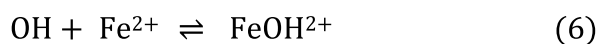
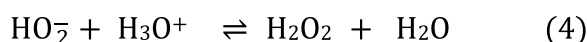
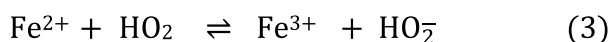
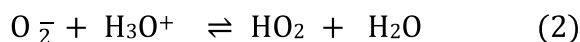
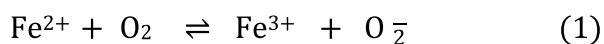
I.3. Introduction

Dans la plupart des cas, la réaction chimique ne s'effectue pas par conversion directe des molécules des réactifs en molécules de produits. Elle se trouve subdivisée en plusieurs stades appelés réactions élémentaires.

Exemple : L'oxydation des ions ferreux par l'oxygène :



Le déroulement réel de cette réaction est une succession des 7 étapes suivantes :



La somme des réactions élémentaires (1 + 2 + 3 + + 7) donne la réaction globale.

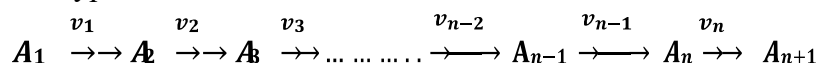
L'ensemble des réactions élémentaires est appelé mécanisme réactionnel.

Dans le mécanisme réactionnel, ces réactions élémentaires se combinent de diverses manières ce qui conduit à distinguer :

- Les réactions successives (ou consécutives)
- Les réactions parallèles
- Les réactions opposées (ou équilibrées)

I.3.1. Réactions successives ou consécutives

Elles se caractérisent par l'intervention d'espèce intermédiaire ; elles correspondent au cas où les réactifs se transforment en produits intermédiaires qui, à leurs tours, se transforment en produits de réaction. Elles sont de type :



A_1 : réactif

$A_2, A_3, \dots, A_n$: espèces intermédiaires

A_{n+1} : Produit

Si les réactifs communs n'interviennent que dans la première réaction, le système est dit non compétitif : $A + B \rightarrow C + D \rightarrow E + F \rightarrow G + H$. Par contre, si un réactif initial intervient dans les réactions suivantes, le système est dit compétitif : $A + B \rightarrow C + B \rightarrow E + B \rightarrow F$.

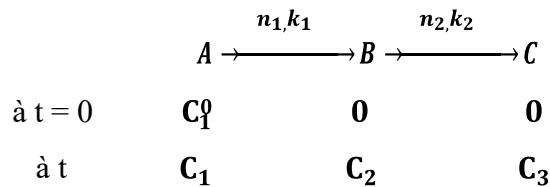
Dans notre cas, notre étude se limitera aux réactions successives non compétitifs d'ordre 1.

Une telle suite d'étapes représente en général les désintégrations successives de divers constituants d'une famille radioactive.

$$\begin{aligned} \frac{d[A]_1}{dt} &= -v_1 \\ \frac{d[A]_2}{dt} &= v_1 - v_2 \\ \frac{d[A]_3}{dt} &= v_2 - v_3 \end{aligned}$$

$$\frac{d[A]_{n+1}}{dt} = v_n$$

Exemple : Soit le système de réactions consécutives suivant :



$$\frac{dC_1}{dt} = -v_1 = -k_1 C_1 \quad (1)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 C_1 - k_2 C_2 \quad (2)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = v_2 = k_2 C_2 \quad (3)$$

$C_1 = f(t)$?

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \Rightarrow \int_{C_1^0}^{C_1} \frac{dC_1}{C_1} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_1}{C_1^0} = -k_1 t \Rightarrow \frac{C_1}{C_1^0} = e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow C_1 = C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$C_2 = f(t)$?

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t} - k_2 C_2 \Rightarrow \frac{dC_2}{dt} + k_2 C_2 = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t} \quad (4) \text{ C'est une équation différentielle}$$

de 1^{ère} ordre qui admet comme solution générale : $C_2 = \lambda e^{-k_2 t} + \mu e^{-k_1 t} \quad (5)$

$$\text{Donc } \frac{dC_2}{dt} = -k_2 \lambda e^{-k_2 t} - k_1 \mu e^{-k_1 t} \quad (6)$$

On remplace l'équation (6) dans (4) et on aura :

$$-k_2 \lambda e^{-k_2 t} - k_1 \mu e^{-k_1 t} + k_2 \lambda e^{-k_2 t} + k_2 \mu e^{-k_1 t} = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow k_2 \mu e^{-k_1 t} - k_1 \mu e^{-k_1 t} = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow \mu e^{-k_1 t} (k_2 - k_1) = k_1 C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{k_1 C_1^0}{k_2 - k_1}$$

$$\text{à } t = 0 \text{ on a } C_2 = 0 \Rightarrow \lambda e^{-k_2 t} + \mu e^{-k_1 t} = 0 \Rightarrow \lambda + \mu = 0 \Rightarrow \lambda = -\mu \Rightarrow \lambda = \frac{-k_1 C_1^0}{k_2 - k_1}$$

On remplace λ et μ dans (5) on aura :

$$C_2 = \frac{-k_1 C_1^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] = \frac{-k_1 C_1^0}{k_1 - k_2} [e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}]$$

❖ Détermination du temps pour lequel la concentration C_2 est maximale :

C_2 est maximale :

$$\Rightarrow \frac{dC_2}{dt} = 0 \Rightarrow [-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}}] \frac{0}{k_2 - k_1} = 0$$

$$\Rightarrow [-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}}] = 0$$

$$\Rightarrow k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}$$

Avec k_1 différent de k_2

À cet instant, $v_1 = v_2$ d'où $k_1 \cdot C_{1,\max} = k_2 \cdot C_{2,\max}$ d'où : $\frac{C_{1,\max}}{C_{2,\max}} = \frac{k_2}{k_1}$

On peut exprimer directement $C_{1,\max}$ et $C_{2,\max}$ en fonction de $t_{\max}$:

$$C_{1,\max} = C_1^0 e^{-k_1 t_{\max}}$$

$$C_{2,\max} = \frac{k_1}{k_2} C_1^0 e^{-k_1 t_{\max}}$$

Ou encore, en remplaçant $t_{\max}$ par son expression et en simplifiant, on aura :

$$C_{2,\max} = C_1^0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = C_1^0 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$$

$C_3 = f(t)$?

$$\frac{dC_3}{dt} = v_3 = k_2 C_2 \Rightarrow \frac{dC_3}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$\Rightarrow \int dC_3 = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 \int_0^t [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] dt$$

$$\Rightarrow C_3 = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 \left[-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_2} \right]$$

$$\Rightarrow C_3 = \frac{k_2 k_1}{k_2 - k_1} C_1^0 \left[\frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 - k_2}{k_1 k_2} \right]$$

$$\Rightarrow C_3 = C_1^0 \left[\frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + 1 \right]$$

$$C_3 = C_1^0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

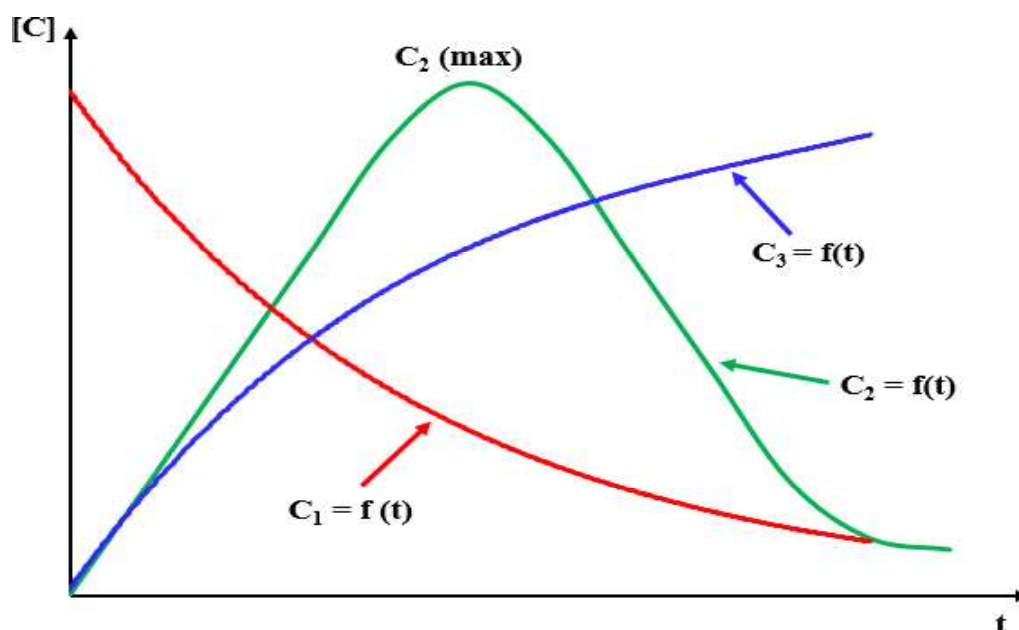


Figure I. 12 : Evolution de la concentration du réactif, d'espèce intermédiaire et du produit en fonction de temps.

Dans un système réactionnel comportant plusieurs étapes successives, il peut arriver qu'une étape présente une vitesse beaucoup plus faible que les autres. Cette étape impose sa vitesse à l'ensemble du système, elle est dite « **étape déterminante** ».

Si $k_1 \ll k_2$:

$$C_1 = C_1^0 e^{-k_1 t}$$

$$C_2 = \frac{k_1 C_1^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] = \frac{k_1}{k_2} C_1^0 e^{-k_1 t} = \frac{k_1}{k_2} C_1$$

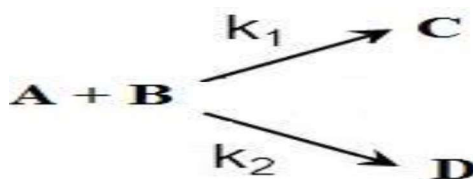
$$C_3 = k_2 C_2 = k_2 \frac{k_1}{k_2} C_1 = k_1 C_1 = v_1$$

$\frac{dC_3}{dt} = -\frac{dC_1}{dt}$, comme si on avait directement $A_1 \rightarrow A_3$ et que le composé intermédiaire n'apparaissait pas.

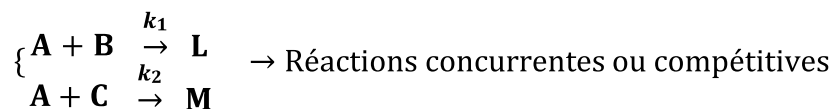
I.3.2. Réactions parallèles

Il s'agit souvent de 2 réactions qui se produisent entre 2 réactifs et se passent en même temps avec des vitesses différentes. Deux cas sont envisageables :

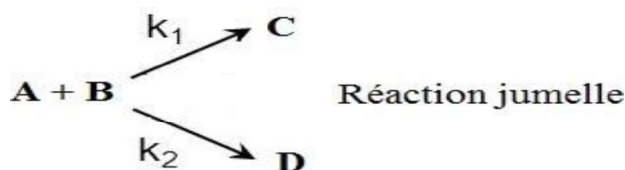
a) Si le ou les réactifs sont communs aux deux réactions, donc elles sont dites **jumelles**, elles sont de type :



b) Lorsque les réactifs ne sont pas tous communs, il s'établit une concurrence pour la transformation du réactif commun. Elles sont appelées **concurrentes** ou **compétitives** ; elles sont du type :



Exemple 1 :



$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}] + k_2 [\text{A}] \cdot [\text{B}] = (k_1 + k_2) [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

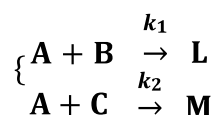
$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}] + k_2 [\text{A}] \cdot [\text{B}] = (k_1 + k_2) [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = v_1 = k_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

Dans le cas où $v_1 \gg v_2$ la vitesse globale $v = v_1$: c'est-à-dire la vitesse globale est déterminée par l'étape la plus rapide (contrairement aux réactions successives).

Exemple 2 :



$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}] + k_2 [\text{A}] \cdot [\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = v_1 = k_1 [\text{A}] \cdot [\text{B}] \Rightarrow \frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = -k_1 [\text{A}] dt$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{A}] \cdot [\text{C}] \Rightarrow \frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]} = -k_2 [\text{A}] dt$$

$$\Rightarrow [\text{A}] = -\frac{\frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]}}{k_2 dt}$$

On a :

$$\frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = -k_1 [\text{A}] dt \Rightarrow \frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]}$$

$$\Rightarrow \int_{[\text{B}]_0}^{[\text{B}]} \frac{d[\text{B}]}{[\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2} \int_{[\text{C}]_0}^{[\text{C}]} \frac{d[\text{C}]}{[\text{C}]}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_0}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} = \ln \left(\frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_0} \right)^{k_1/k_2}$$

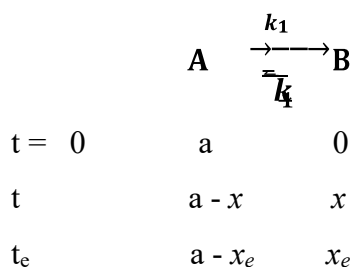
$$\Rightarrow \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} = \left(\frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_0} \right)^{k_1/k_2}$$

Le rapport dans lequel les produits des réactions compétitives sont formés est déterminé par le rapport des concentrations initiales des réactifs participant dans ces réactions. Ce rapport est fixé par la valeur relative aux constantes de vitesses.

I.3.3. Réactions opposées (réversibles ou équilibrées)

Elles correspondent aux réactions chimiques dont les produits peuvent réagir ensemble pour régénérer les réactifs à l'origine de leurs formations, elles sont plus connues sous le nom de réactions équilibrées. La vitesse globale de la réaction décroît au cours du temps jusqu'à s'annuler au bout d'un temps plus ou moins long. A cette valeur nulle de la vitesse globale correspond l'obtention d'un équilibre dynamique dans lequel les vitesses des processus direct et inversé sont devenues égales.

Exemple 1 : Cas de deux réactions d'ordre 1



k_1 : Constante de vitesse de la réaction directe

k_{-1} : Constante de vitesse de la réaction inverse

$$v = -\frac{d[a-x]}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(x)$$

$$v = \frac{d(x)}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

à l'équilibre $v = 0$

$$\Rightarrow k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e = 0$$

$$\Rightarrow k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e$$

$$\frac{x_e}{a - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = k_{eq} \text{ constante d'équilibre}$$

Pour B

$$\frac{d(x)}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \quad (1)$$

à l'équilibre $v = 0$

$$\left(\frac{d(x)}{dt}\right)_{eq} = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{d(x)}{dt} - 0 = k_1(a-x) - k_{-1}x - k_1(a-x_e) + k_{-1}x_e$$

$$\Rightarrow \frac{d(x)}{dt} = k_1(a-x-a+x_e) - k_{-1}(x-x_e)$$

$$\Rightarrow \frac{d(x)}{dt} = k_1(x_e - x) + k_{-1}(x_e - x) = (k_1 + k_{-1})(x_e - x)$$

$$\Rightarrow \frac{d(x)}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{d(x)}{(x_e - x)} = \int_0^t (k_1 + k_{-1}) dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{1}{(x_e - x)} - \ln \frac{1}{x_e} = (k_1 + k_{-1}) t$$

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1}) t$$

La représentation de la variation de la concentration à l'équilibre en fonction du temps permet de déterminer $(k_1 + k_{-1})$ comme illustré sur la figure I. 13.

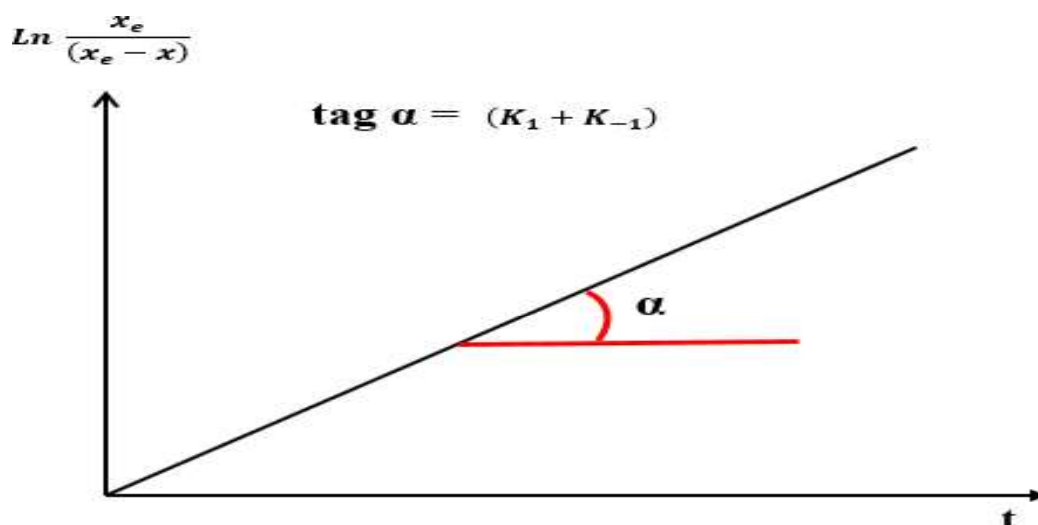
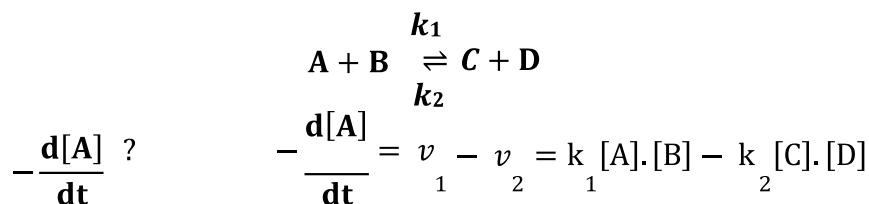


Figure I. 13 : Variation de la concentration à l'équilibre en fonction du temps.

Exemple 2 : Cas de deux réactions d'ordre 2



L'équilibre est atteint lorsque la concentration de tous les produits demeure constante ou stationnaire, alors on a la vitesse globale nulle.

$$\Rightarrow \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2} = k_{eq}$$

$$k_1[A] \cdot [B] - k_2[C] \cdot [D] = 0$$

On retrouve alors la loi d'action de masse pour l'équilibre étudié.

I.3.4. Réactions complexes

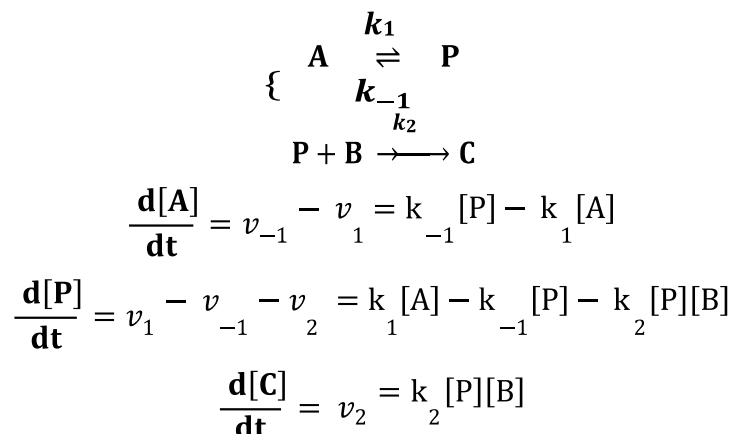
Les réactions dites complexes sont des réactions qui résultent de la juxtaposition de plusieurs types de réactions composées. Les lois cinétiques qui les régissent peuvent être assez compliquées et leur

traitement mathématique étant difficile. Il est souvent fait appel à des méthodes d'approximation (AEQS, principe de l'étape lente,...). On distingue deux grandes classes de réactions complexes :

-Réactions par stade (à séquence ouverte).

-Réactions en chaîne (à séquence fermée).

Exemple : Pour la réaction bilan $A + B \rightarrow C$, le mécanisme envisagé est :



I.3.4.1. Méthodes d'approximation

I.3.4.1.1. Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S)

L'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) est une hypothèse appliquée beaucoup plus en cinétique chimique. Elle est également appelée le principe de Bodenstein.

Cette approximation est utilisée pour l'étude des systèmes complexes faisant intervenir un ou plusieurs intermédiaires très réactifs. Elle est applicable lorsqu'un intermédiaire réactionnel reste à une concentration très faible devant celles des autres espèces, c'est-à-dire, après une phase initiale de courte durée dite phase d'induction, les intermédiaires atteignent une concentration qui reste faible et quasiment constante. Pour cela, on peut exprimer la concentration des intermédiaires dans l'état quasi stationnaire en posant leur vitesse de transformation nulle.

I.3.4.1.2. Principe de l'étape déterminante

Les réactions d'un mécanisme réactionnel donné n'ont pas la même vitesse. Généralement l'une des réactions est particulièrement lente par rapport aux autres réactions du mécanisme. Cette réaction est alors qualifiée de réaction (ou d'étape) cinétiquement déterminante, et c'est elle qui contrôle la vitesse de la transformation globale : $v \approx v_{\text{lente}}$.

Si on considère que la deuxième étape de l'exemple précédent a une constante de vitesse plus élevée que la première étape $k_2 \gg k_{-1}$ on aura :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[P] - k_2[P][B] = k_1[A] - k_2[P][B] = 0 \Rightarrow P = \frac{k_1[A]}{k_2[B]}$$

Donc :

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1[A][B]}{k_2[B]} = k_1[A]$$

I.3.5. Réactions complexes avec état stationnaire des composés intermédiaires

Si on applique à l'espèce intermédiaire « P » l'A.E.Q.S :

$$[P] = \text{cts} \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = 0$$

$$k_1[A] - [P](k_{-1} + k_2[B]) = 0$$

$$\Rightarrow [P] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2[B]}$$

Elle représente la concentration quasi stationnaire en intermédiaire « P »

La vitesse globale de la réaction est déterminée comme suit :

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[P][B] = k_2 \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[B]}$$

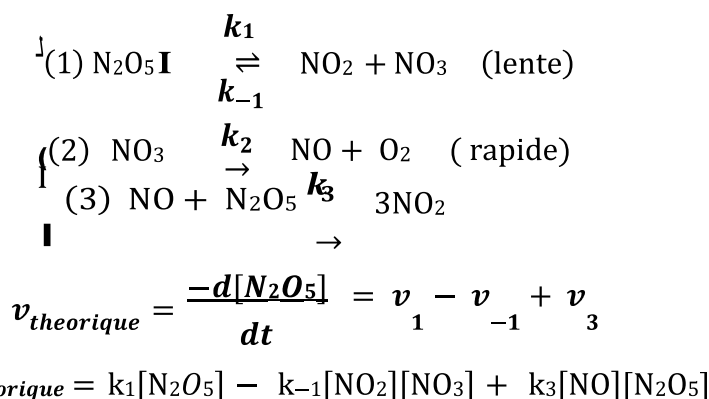
I.3.6. Réactions par stade (à séquence ouverte)

Dans ce type de réaction, les différentes étapes sont décrites dans le même ordre du réactif au produit, leur mécanisme fait intervenir des espèces radicalaires actives. Généralement ce sont des réactions successives non régénératrices des intermédiaires réactionnels.

Exemple : Soit la réaction $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ pour laquelle la vitesse expérimentale

$$v_{\text{exp}} = K_{\text{exp}}[\text{N}_2\text{O}_5].$$

Le mécanisme de cette réaction est complexe ; il implique les étapes suivantes :



Si on applique l'A.E.Q.S à l'espèce intermédiaire :

$$[\text{NO}_3] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad [\text{NO}] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_3]$$

$$\Rightarrow [\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1}[\text{NO}_2] + k_2}$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = v_2 - v_3 = k_2[\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\Rightarrow [\text{NO}] = \frac{k_2[\text{NO}_3]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

Donc :

$$v_{\text{theorique}} = \frac{2k_1k_2[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2 + k_{-1}[\text{NO}_2]}$$

Si on applique le principe de l'étape lente $k_2 \gg k_{-1}$:

$$v_{theorique} = \frac{2k_1k_2[N_2O_5]}{k_2 + k_{-1}[NO_2]} \Rightarrow v_{theorique} = \frac{2k_1k_2[N_2O_5]}{k_2} = 2k_1[N_2O_5]$$

$$v_{exp} = k_{exp}[N_2O_5] \text{ et } v_{théo} = 2k_1[N_2O_5] \Rightarrow k_{exp} = 2k_1$$

Par conséquent le mécanisme proposé est compatible avec la loi cinétique.

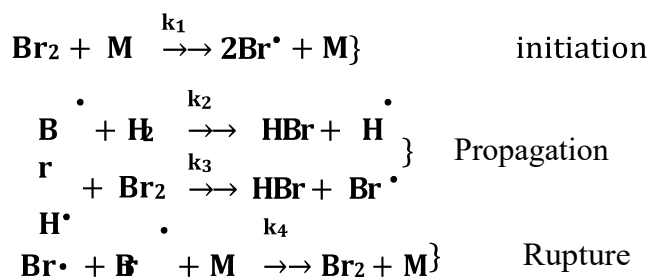
I.3.7. Réactions en chaines (à séquence fermée)

I.3.7.1. Définition et classification : Il s'agit d'un processus au cours duquel il y'a régénération d'une ou plusieurs espèces intermédiaires (atomes, radicaux libres ou molécules) appelées centres actifs ; on obtient alors un processus cyclique, et ce type de réaction est observé en chimie des polymères et en biologie moléculaire. On distingue trois types de réactions en chaines :

- Les réactions en chaines linéaires (ou à chaîne droite ou non ramifiée)
- Les réactions en chaines à ramifications directes.
- Les réactions en chaines à ramifications indirectes.

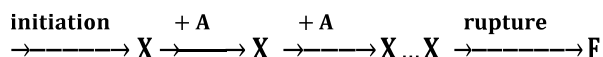
Exemple : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ (sous l'effet d'un rayonnement UV)

Le mécanisme est le suivant :



I.3.7.2. Réactions en chaines linéaires

Dans une telle réaction, un intermédiaire (souvent un radical libre) réagit avec un réactant pour donner un autre centre actif ayant les mêmes propriétés que le précédent et des produits finaux. Le premier centre actif engendré par l'étape d'initiation peut réagir avec le réactif « A » pour donner naissance à un autre centre actif « X » (étape de propagation) qui disparaît par rupture en donnant un produit final « F », et créer ainsi une chaîne selon le processus suivant :

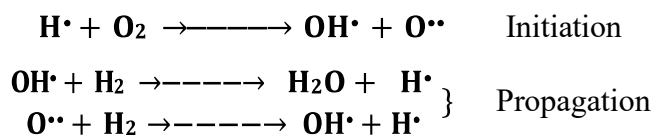


I.3.7.3. Réactions en chaines à ramifications directes

Si au cours d'une étape du mécanisme, un centre actif donne naissance à plusieurs centres actifs, chacun d'eux donnant naissance à une chaîne, la réaction est dite à ramification directe. Le processus de ramification peut se représenter par : $X \longrightarrow nX$

n : Facteur de multiplication des chaines, c'est un nombre entier supérieur à 1 (n=1 réaction linéaire)

Exemple :

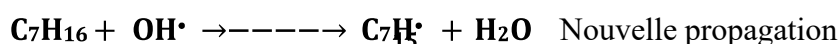
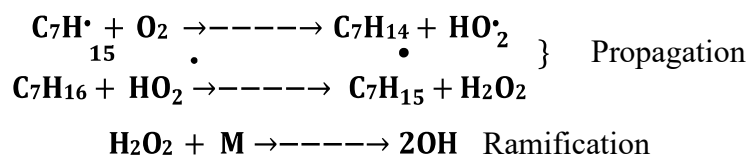


Chaque maillon de la propagation donne naissance à deux centres actifs $\text{OH}\cdot$ et $\text{H}\cdot$, d'où la ramification.

I.3.7.4. Réactions en chaînes à ramifications indirectes

Pour ce type de réaction, une chaîne se développe et elle donne naissance non pas à des produits finaux de la réaction, mais à un produit intermédiaire I relativement stable et qui est à l'origine de nouveaux centres actifs conduisant au développement de chaînes secondaires.

Exemple :



La chaîne se propage grâce à $\text{HO}_2\cdot$ et que la formation de H_2O_2 , relativement plus stable que $\text{HO}_2\cdot$, est à l'origine d'une nouvelle chaîne.

I.3.7.5. Caractéristique des différentes étapes d'une réaction en chaîne

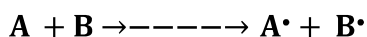
Dans une réaction en chaîne on distingue trois étapes indispensables :

I.3.7.5.1. Réaction d'initiation

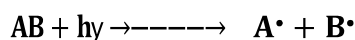
La première étape dite réaction d'initiation, est responsable de la formation des centres actifs appelés également centres initiateurs, ce sont souvent des radicaux, des atomes ou des ions.

Cette réaction peut être obtenue soit par dissociation thermique à haute température, soit par dissociation photochimique, soit par introduction dans le système de substance spéciale appelée inducteurs.

a) Initiation par voie thermique : Il faut fournir assez d'énergie pour pouvoir rompre la liaison concernée.



b) Par voie photochimique : L'énergie nécessaire pour la production du centre initiateur est apportée sous forme d'énergie lumineuse (radiation, α , β , γ) à une longueur d'onde convenable.



c) Par emploi d'un catalyseur : Un catalyseur est une substance qui donne facilement naissance à des centres initiateurs ioniques qui se forment par la réaction d'un des réactants sur le catalyseur.

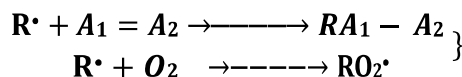


I.3.7.5.2. Réactions de propagation

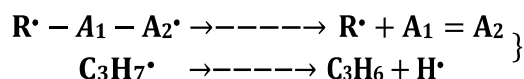
Elles régénèrent les centres actifs. Les radicaux formés au cours de l'étape d'initiation amorcent une chaîne de réactions et le cycle de réaction peut être reproduit. La chaîne se propage alors par addition de radicaux aux molécules. En général, ce sont les processus les plus rapides de la réaction et de ce fait ils assurent l'essentiel de la consommation des réactifs initiaux.

On peut classer les réactions de propagation en quatre catégories :

- Les réactions d'addition :



- Les réactions de décomposition :



- Les réactions d'isomérisation : $\text{R}_1^\bullet \longrightarrow \text{R}_2^\bullet$

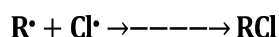
- Les réactions de transfert ou de substitution : $\text{R}_1^\bullet + \text{R}_2\text{R}_3 \longrightarrow \text{R}_1\text{R}_2 + \text{R}_3^\bullet$

I.3.7.5.3. Réaction de rupture

C'est la réaction terminale qui met fin au cycle. Au cours de cette réaction, un centre actif disparaît pour former un produit relativement stable ou le plus souvent il s'agit de recombinaison des radicaux.

Cette rupture peut être due soit :

- À la réaction quadratique entre deux centres actifs identiques ou différents :



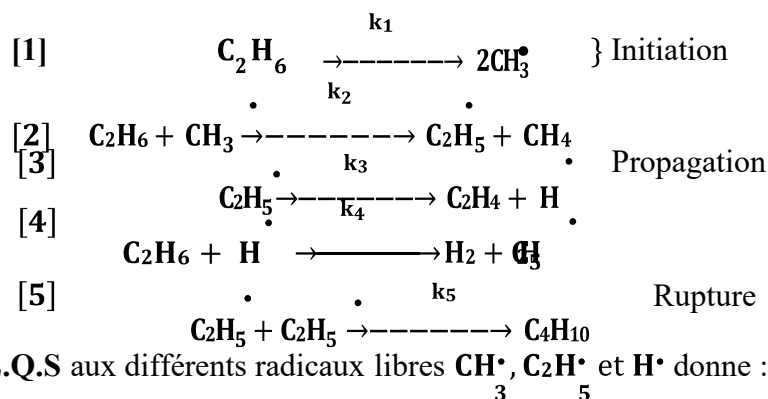
- À la réaction entre un centre actif et des impuretés qui sont des inhibiteurs de réaction, dans le cas des radicaux, les inhibiteurs sont souvent des molécules qui possèdent des électrons célibataires comme O_2 , NO_2 ,...

En plus de ces trois étapes principales, on peut ajouter l'étape de ramification qui correspond à la multiplication des centres actifs.

I.3.7.6. Longueur de la chaîne (λ) : Elle correspond au nombre de maillons (cycles) que peut effectuer en moyenne un centre actif (radical libre) à partir de sa formation avant d'être détruit par le processus de rupture.

$$\lambda = \frac{\text{Vitesse de disparition des réactifs}}{\text{Vitesse de formation des radicaux par initiation}}$$

Exemple : mécanisme de pyrolyse de l'éthane :



L'application de A.E.Q.S aux différents radicaux libres $\text{CH}_3^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$ donne :

$$\text{a) } \text{CH}_3^\bullet = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \Rightarrow v_1 = v_2$$

$$v_1 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} \quad 1 \quad [\quad 2 \quad 6$$

$$v_2 = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet]$$

$$v_1 = v_2 \Rightarrow 2k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet]$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3^\bullet] = \frac{2k_1}{k_2}$$

$$\text{b) } [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} &= v_2 - v_3 + v_4 - 2v_5 = 0 \\ \Rightarrow k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] - 2k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2 &= 0 \\ \Rightarrow k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] &= k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] + 2k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]^2 \end{aligned}$$

$$\text{c) } [\text{H}^\bullet] = \text{Cst} \Rightarrow \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} &= v_3 - v_4 \Rightarrow v_3 = v_4 \Rightarrow k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] - k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] \\ \Rightarrow k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] &= k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \frac{k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{k_4 [\text{C}_2\text{H}_6]}$$

On remplace $\text{CH}_3^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$ dans l'expression de $[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]$ on aura :

$$[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

donc

$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{-1/2}$$

La longueur de la chaîne λ :

- Calcul de la vitesse de disparition des réactifs :

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} &= v_1 + v_2 + v_4 = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_2 [\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet][\text{C}_2\text{H}_6] \\ &= [\text{C}_2\text{H}_6](k_1 + k_2 [\text{CH}_3^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet]) = [\text{C}_2\text{H}_6](3k_1 + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{-1/2}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = 3k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

- Calcul de la vitesse de formation des radicaux par initiation :

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] \Rightarrow \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 2k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]$$

Donc :

$$\lambda = \frac{3k_1[C_2H_6] + k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [C_2H_6]^{1/2}}{2k_1[C_2H_6]} = \frac{3}{2} + \frac{k_3[C_2H_6]^{-1/2}}{2\sqrt{k_1 * k_5}}$$

I.3.8. Combinaisons des réactions composées

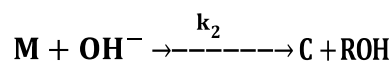
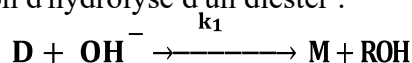
La combinaison de plusieurs types de réactions composées donne une réaction dite complexe.

L'écriture des lois de vitesse d'une réaction complexe sous leurs formes différentielles est relativement facile, par contre leur intégration est difficile, parfois même impossible.

En raison de ces difficultés, on cherche à simplifier l'étude de ces réactions, soit :

- En se plaçant dans des conditions particulières (cas de dégénérescence d'ordre).
- En appliquant des approximations simplificatrices (lorsque c'est possible).

Exemple : Considérons la réaction d'hydrolyse d'un diester :



Avec : D : le diester, M : le mono-ester et C : le di-carboxylate.

Dans cet exemple le système est constitué de deux réactions composées :

- Une réaction en séries par rapport au substrat : $D \rightarrow \cdots \rightarrow M \rightarrow \cdots \rightarrow C$
- Une réaction parallèle par rapport à l'ion hydroxyle (OH^-).

Les lois de vitesse des deux réactions s'écrivent :

$$V_1 = k_1[D] \cdot [OH^-]$$

$$V_2 = k_2[M] \cdot [OH^-]$$

En réalité, ces deux équations ne sont pas indépendantes, car M et OH^- participent dans les deux réactions.

Si on considère $[D]_0$ la concentration initiale de D et $[OH^-]_0$ la concentration initiale en OH^- , avec une concentration initiale en mono-ester nulle ($[M]_0 = 0$), x_1 la concentration transformée par la première réaction et x_2 la concentration transformée par la deuxième réaction.

On peut écrire : $[D] = [D]_0 - x_1$, $[M] = x_1 - x_2$ et $[OH^-] = [OH^-]_0 - x_1 - x_2$

Donc le système d'équations différentielles s'écrit :

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1([D]_0 - x_1)([OH^-]_0 - x_1 - x_2)$$

$$v_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(x_1 - x_2)([OH^-]_0 - x_1 - x_2)$$

Analytiquement, ce système d'équations ne peut pas s'intégrer.