

I) La cinétique de réaction

1. Réaction élémentaire - mécanisme

→ Réaction élémentaire

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

↓

$\nu_i = \text{nb stoechiométrique}$

< 0 A_i réactif

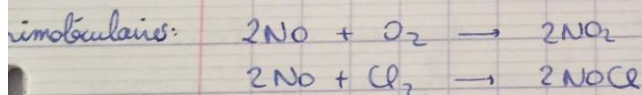
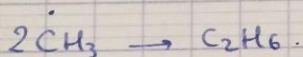
> 0 produit

Aucun intermédiaire réactionnel entre les réactifs et les produits

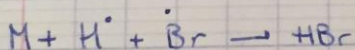
Molécularité: nb de particules de réactifs.

$$\sum |\text{nb stoech}|_{\text{réactif}}|$$

1 et 2: monomoléculaire et bimoléculaire



Rare car proba peu que 3 molécules se rencontrent et réagissent ensemble. faible.

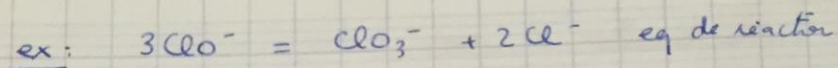


→ trimoléculaire.

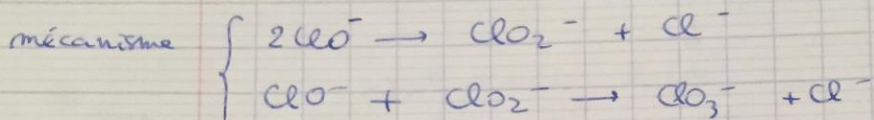
↳ absorbe 1 partie de l'énergie.

forçément participat° d'1 autre pour des atomes libre

mécanisme: ensemble de réactions élem qui reflètent ce qu'on observe à l'échelle microscopique.



Règle du moindre changement de structure : rupture de 2 liaisons / Format 2 liaisons par anion à des réactions élémentaires.



2. Vitesse globale de réaction

1. Réaction élémentaire.

$$\sum \nu_i A_i = 0$$

Avancement : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

dépendent de l'écriture de la réaction chimique via les nb stoechi.

Remarque : $\frac{1}{2}A = B$

$A = 2B$ $\otimes$

$t=0$ n 0

n 0

t $n - \frac{1}{2}x$ x

$n - x'$ $2x'$

$$v = 2 \frac{dna}{dt}$$

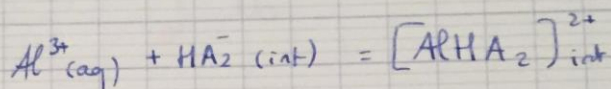
$$v' = - \frac{dna}{dt}$$

$$v = 2v'$$

En cinétique, on se base sur l'écriture de la réaction avec les nb stoechiométriques $\neq$ petits et entiers (cas $\otimes$)

✱

Exemple d'écritures de vitesses globales.



émulsion huile/eau
avec espèces solubles
en milieu aq, huile
et à l'interface.

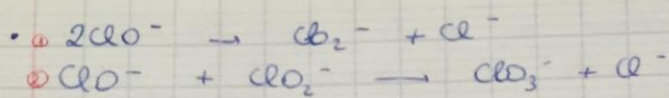
$$v = - \frac{dn_{\text{Al}^{3+}}}{dt} = - \frac{dn_{\text{HA}_2^-(\text{int})}}{dt} = + \frac{dn_{[\text{AlHA}_2]^{2+}(\text{int})}}{dt}$$

✱ Vitesse globale spécifique.

la vitesse globale peut être divisée par une grandeur extensive comme par ex: surface d'un catalyseur, volume du réacteur (V_{gaz}) ou volume de la solution (V_{liq}).

vitesse globale spécifique:

$$S_i / V \quad v = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i/V}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$



$$v_1 = -\frac{1}{2} \left. \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \right|_{(1)} = \left. \frac{d[\text{Cl}_2^-]}{dt} \right|_{(1)} = \left. \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \right|_{(1)}$$

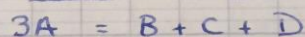
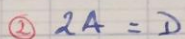
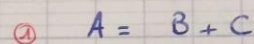
$$v_2 = -\left. \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \right|_{(2)} = -\left. \frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} \right|_{(2)} = \left. \frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} \right|_{(2)} = \left. \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \right|_{(2)}$$

$$\left. \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \right| = \left. \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \right|_{(1)} + \left. \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \right|_{(2)}$$

$$= -2v_1 - v_2$$

2. Limitation à l'utilisation de la vitesse globale pour une équation de réaction

• mécanisme

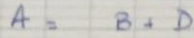
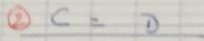


$$-\left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{(1)} = \left. \frac{d[B]}{dt} \right|_{(1)} = \left. \frac{d[C]}{dt} \right|_{(1)}$$

$$-\frac{1}{2} \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{(2)} = \left. \frac{d[D]}{dt} \right|_{(2)}$$

⚠ On ne peut pas utiliser la notion de vitesse globale spécifique par l'équation de réaction

3)



$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad ①$$

$$-\frac{d[C]}{dt} \quad ② = \frac{d[D]}{dt}$$

intermédiaires qui n'apparaissent pas dans l'éq de réaction

↳ on ne peut pas utiliser la v.g.r. sauf si

$$\frac{d[C]}{dt} \quad ① = -\frac{d[C]}{dt} \quad ②$$

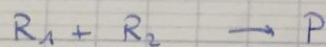
(AEQS à tous les intermédiaires réactionnels)

$$\Rightarrow \frac{d[C]}{dt} \quad ① + \frac{d[C]}{dt} \quad ② = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{d[C]}{dt} = 0$$

3) Loi de vitesse

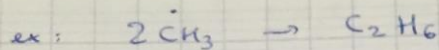
Fait apparaître les caractéristiques cinétiques (ordre, ...)

1. Cas d'une réaction élémentaire



$$v = -\frac{d[R_1]}{dt} = -\frac{d[R_2]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k [R_1]^1 [R_2]^1$$

↓
mol. L⁻¹

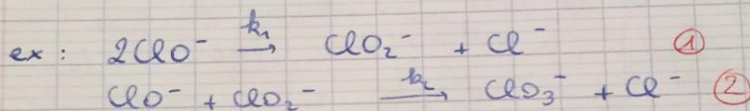


$$v = k [\text{CH}_3]^2$$

Loi de
van't Hoff

On dit que la réaction admet un ordre.
Les exposants des concentrations des réactifs sont égaux à leurs coefficients stoechiométriques.
Ce sont les ordres partiels / respectivement à R_1 et R_2 .
Leur somme est appelée l'ordre global de la réaction.

⚠ la réciproque n'est pas vraie.

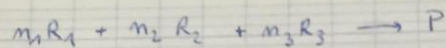


$$\begin{cases} v_1 = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \Big|_{(1)} = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} \Big|_{(1)} = k_1 [\text{ClO}^-]^2 \\ v_2 = -\frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} \Big|_{(2)} = \dots = k_2 [\text{ClO}^-][\text{ClO}_2^-] \end{cases}$$

Donne 1 ensemble d'équa diff que l'on va résoudre pour retrouver ce que l'on a expérimentalement.

2. Cas d'une équation de réaction non élémentaire.

Aucune précision



$$v = k_{\text{obs}} [R_1]^{\alpha_1} [R_2]^{\alpha_2} [R_3]^{\alpha_3}$$

Alors la réaction admet un ordre.

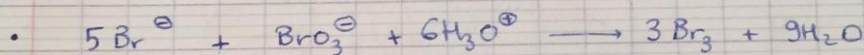
α_i : ordre partiel de la réaction par rapport à R_i

$\sum \alpha_i$: ordre global de la réaction

k_{obs} et les ordres partiels accessibles seulement par exp.

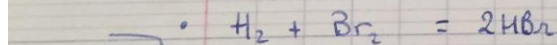
α généralement 1, 2 ou fractions.

0 $\rightarrow$ rare.



Ce n'est pas 1 réaction élémentaire (molarité serait ≈ 12 , pas possible).

$$v = k [\text{Br}^-] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$



(ACG 78)
Lodiche

$$v = k_{\text{obs}} \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{k [\text{Br}_2] + k' [\text{HBr}]}$$

viennent du mécanisme

(, n'admet pas d'ordre (pas d'ordre sautant))

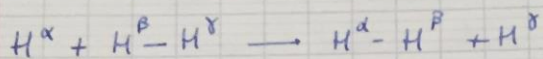
À l'instant initiale elle admet un ordre: $v_0 = \frac{k_{\text{obs}}}{k} [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$

II) Théorie du complexe activé

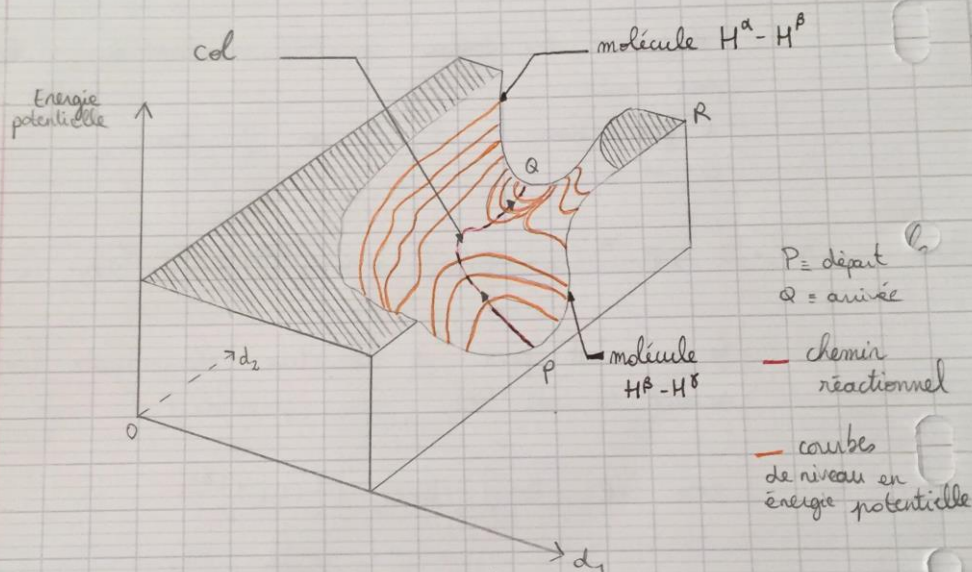
Fait entrer la thermo dans la cinétique.

1. Diagramme d'énergie potentielle

p 145
le livre
ACG 78



E_p : énergie totale du système - énergie des noyaux.



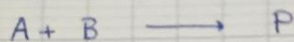
Col: système dans @ haute énergie
 $\Rightarrow$ Complexe activé.

Etat de transition = état énergétique.

Complexe activé: système à ce moment là

$\hookrightarrow$ pas 1 intermédiaire réactⁿ (pas isolable) $\cdot 10^{-15}$ durée de vie.

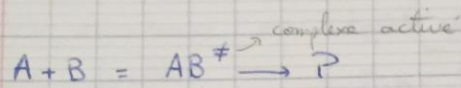
2) Relation d'Equiw



(réaction elem.)

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$$

↓
?



à chaque instant
le C.A est en éq
avec les réactifs

$$v = v[AB^{\ddagger}]$$

↓
vibration qui permet de faire basculer le CA vers les
produits ($\sim 10^{-13}$ s)

$$K = \frac{a(AB^{\ddagger})}{a(A)a(B)} = \frac{[AB^{\ddagger}] \gamma_{AB^{\ddagger}} c^{\circ}}{[A][B] \gamma_A \gamma_B}$$

$$v = v[AB^{\ddagger}]$$

$$v = v K \frac{[A][B] \gamma_A \gamma_B c^{\circ -1}}{\gamma_{AB^{\ddagger}}}$$

$$\text{or } v = \frac{k_B T}{h \nu} \times v K^{\ddagger} [A][B] \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\ddagger}}} \right) c^{\circ -1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{\ddagger} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^{\ddagger}}} c^{\circ}$$

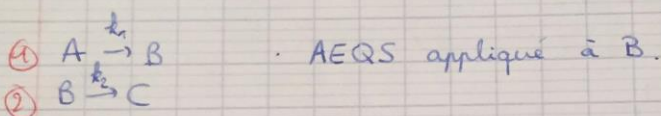
Relation
d'Eyring
(1935)

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} c^\ddagger e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} c^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right)$$

3) Conséquences

→ Barrière d'enthalpie libre.

(Remarque: rapide / lent
vs
facile / difficile)



$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = \left. \frac{d[B]}{dt} \right|_{\text{①}} + \left. \frac{d[B]}{dt} \right|_{\text{②}} = k_1[A] - k_2[B] = 0$$

$$\Rightarrow k_1[A] = k_2[B] \rightarrow [v_1 = v_2]$$

Or, cette AEQS ne peut s'appliquer à B que si $[B] \rightarrow 0$

$$\text{or } [B] = \frac{k_1}{k_2} [A] \Rightarrow \text{Obligation } \underline{k_2 \gg k_1}$$

* facile $\equiv$ est élevée
* rapide $\equiv$ vitesse élevée.

difficile $\equiv$ est faible
lent $\equiv$ vitesse faible

6

• Plus $\Delta_r H^\ddagger$ est positif et grand plus la réaction est difficile (et inversement)

→ $\Delta_r H^\ddagger$ reflète les énergies des liaisons rompues et formées entre réactifs et complexe activé

• Plus $\Delta_r S^\ddagger$ est positif et grand, plus le complexe activé est désordonné par rapport aux réactifs, plus la réaction est facile

cf Bus, analogie panier basket : $\oplus$ il est haut $\oplus$ il faut fournir d'énergie (difficile) et $\oplus$ le CA est ordonné $\oplus \Delta_r S^\ddagger < 0$ $\oplus$ difficile $\rightarrow$ largeur du panier $\oplus$ petite

4) Détermination des grandeurs d'activation

On fait différentes expériences, à différentes températures (T_i et on mesure k_{T_i} pour $\neq T_i$.

On représente $\ln \left(\frac{k_{T_i}}{T_i} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T_i}$

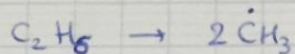
D'après la relation d'Eyring,

$$\ln \frac{k_{T_i}}{T_i} = \ln \underbrace{\frac{k_B}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} C^{-1}}_{\text{ordonnée à l'origine}} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \right)$$

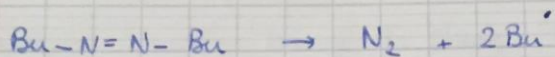
ordonnée à l'origine

Coefficient directeur

Exemples de grandeurs d'activation

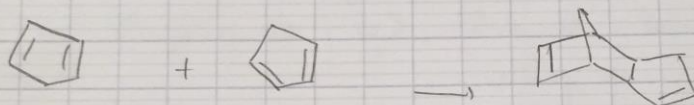


$$\Delta_r S^\circ = 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\Delta_r H^{\circ\ddagger} = 220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\circ\ddagger} = 80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

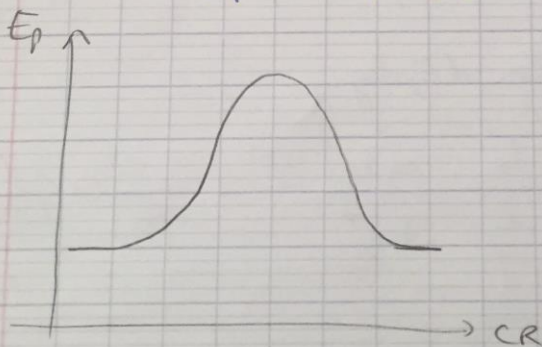


$$\Delta_r H^{\circ\ddagger} = 65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\circ\ddagger} = -140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

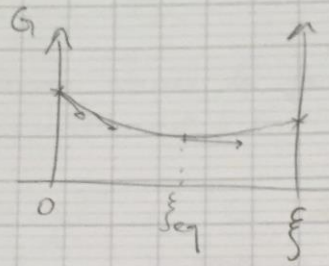
5) Diagrammes énergétiques

→ Microscopique $E_p = f(\text{CR})$ ↗ coordonnée de réaction
(abscisse curviligne du chemin réact.)

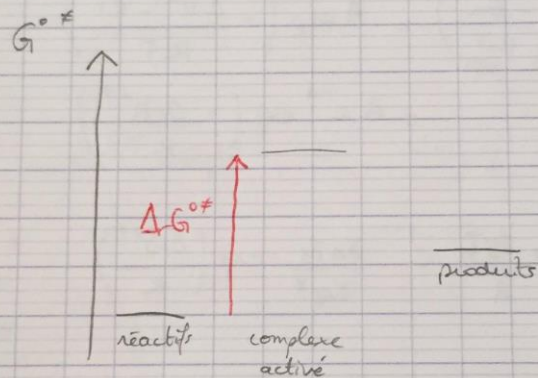


- En g^{ad} : chemin le plus probable qui est représenté.
valeurs très petites

→ Thermodynamique $G = f(\xi)$



$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$



6) Comparaison avec la loi d'Arrhenius

Loi d'Arrhenius : $\frac{d}{dT} \ln k = \frac{E_a}{RT^2}$

Or, $k = \frac{k_B T}{h} e^{-1} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\ddagger} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}$

(TCA)

"double dagger"

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \ln k = \frac{d}{dT} \left(\ln T - \frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT} \right) = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT^2}$$

$$= \frac{RT + \Delta_r H^{\ddagger}}{RT^2}$$

D'où $E_a = \Delta_r H^{\ddagger} + RT$

On peut négliger le terme RT , $E_a \approx \Delta_r H^{\ddagger}$
enthalpie d'activation

$$k = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) = A \exp \left(- \frac{\Delta_r H^{\ddagger} + RT}{RT} \right)$$

$$= A e^{-1} \exp \left(- \frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT} \right)$$

D'où : $A = e \frac{k_B T}{h} C^{\circ -1} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\ddagger}} \exp \left(\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R} \right)$

A dépend de la température mais l'exponentielle aussi et c'est elle le Δ important
 ☺

7) Effet cinétique de sel $\equiv$ influence de la force ionique du milieu

1. Relation de Brønsted - Bjerring

$$k = \frac{k_B T}{h} C^{\circ -1} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\ddagger}} K^{\ddagger}$$

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\pm}$$

Faisons varier la force ionique I du milieu (autres paramètres cot.)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$$

↓
le nombre de charges
tous les ions du milieu

ex: $\text{Na}^+, \text{Cl}^-, C \rightarrow I = \frac{1}{2} (1 \times C + 1 \times C)$

$$I = C$$

$\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, C \rightarrow I = \frac{1}{2} (4C + 4C)$

$$I = 4C$$

Pour $I \ll 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($I < 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

→ Relation de Debye - Hückel simple

$$\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$$

dans l'eau à 25°C
0,5 dépend du solvant et
de la température.

→ Relation de Debye - Hückel étendue $I < 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\log \gamma_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Relation de Davies

$$\log \gamma_i = \frac{-0.5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + DI.$$

$$\log k = \log k_0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{AB}^{\ddagger}$$

$$\log k = \log k_0 - 0.5 z_A^2 \sqrt{I} - 0.5 z_B^2 \sqrt{I} + 0.5 (z_A + z_B)^2 \sqrt{I}$$

$$\Rightarrow \log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{I}$$

Relation de
Bronsted - Bjerrum

2) Conséquences

Réaction entre 1 espèce chargée et 1 non chargée
↳ pas d'influence de la force ionique sur la
vitesse

Si $z_A z_B > 0$, (2 ions de même charge), $I \uparrow$, la
réaction est plus facile

Si $z_A z_B < 0$ (2 ions de charge opposée), $I \uparrow$, la réaction
est plus difficile

(Si les ions sont peu chargés (ex $z_A z_B = 1$) peu d'influence

Exemples : Fe^{2+} et $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

$$\sum_A \sum_B = -6$$

$$k_{0,01} = k_{0,025} \times 0,27 \quad : \text{Diminution de } \frac{1}{3} \text{ à } 1 \times 4$$

mol.l⁻¹

• I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

$$\sum_A \sum_B = 2$$

$$k_{0,01} = k_{0,0025} \times 1,23$$

III. Méthode de relaxation chimique

1. Principe

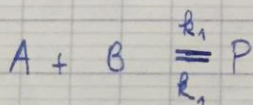
S'applique à des réactions à l'équilibre avec sens direct et indirect très facile.

Une fois à l'éq., on effectue rapidement une très faible variation de température ($T \rightarrow T + \delta T$) et on étudie le nouvel équilibre à $T + \delta T$.

But : déterminer k_1 et k_{-1} .

2) Développement mathématique.

Connors
livre de
cinétique en anglais.



Système à l'équilibre à T $\xrightarrow{\text{perturbation}}$ on passe à $T + \delta T$
en 1 ms $\rightarrow$ 10 à 30 °C avec des lasers
 10^{-3} s $\rightarrow$ décharge électrique

Soit C_A , C_B et C_P les concentrations de
A, B et P à t .

$\bar{C}_A$, $\bar{C}_B$ et $\bar{C}_P$ les concentrations à l'équilibre

} $\Delta T = 18^\circ$

$$C_A = \bar{C}_A + x$$

$$C_B = \bar{C}_B + x$$

$$C_P = \bar{C}_P - x$$

→ x est maximal à la perturbation par

$C_{A0} = \bar{C}_A + x$, à l'équilibre $\bar{C}_A = \bar{C}_A + x \Rightarrow x \rightarrow 0$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{d(\bar{C}_A + x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\text{De plus, } \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_{-1} C_P$$

$$= -k_1 (\bar{C}_A + x)(\bar{C}_B + x) + k_{-1} (\bar{C}_P - x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \underbrace{-k_1 \bar{C}_A \bar{C}_B + k_{-1} \bar{C}_P}_{=0} - k_1 x (\bar{C}_A + \bar{C}_B) - k_{-1} x - k_1 x^2$$

Or, à l'équilibre, $v_{(1)} = v_{(-1)}$

$$\textcircled{x} \quad k_1 \bar{C}_A \bar{C}_B = k_{-1} \bar{C}_P$$

• très faible perturbation en température → le terme en x^2 est négligé par rapport au terme en x .

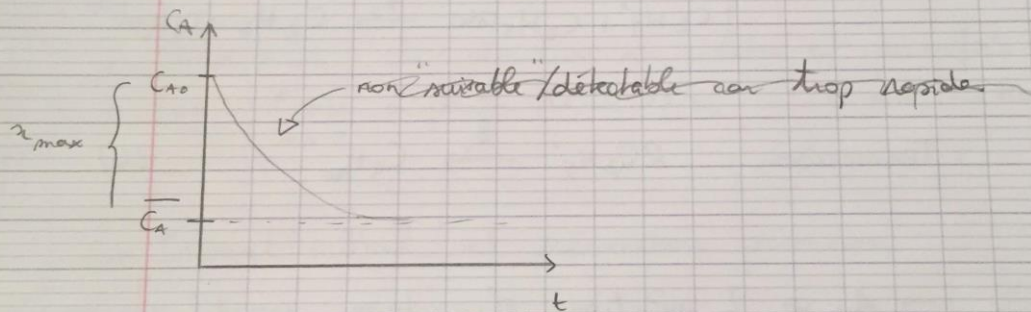
Soit $\frac{dx}{dt} = -x (k_1 (\bar{C}_A + \bar{C}_B) + k_{-1})$

$\Rightarrow \frac{dx}{x} = -\frac{dt}{\bar{\tau}}$ avec $\bar{\tau} = \frac{1}{k_1 (\bar{C}_A + \bar{C}_B) + k_{-1}}$

$\rightarrow x = x_{\max} e^{-t/\bar{\tau}}$

3) Détermination de k_1 et k_{-1}

On effectue i expériences, toujours avec le même passage de T à $T+ST$ mais en faisant varier les concentrations initiales $\rightarrow \bar{C}_A$ et $\bar{C}_B$ vont varier entre les i expériences.



On peut trouver $\frac{x_{\max}}{e}$ à $t = \bar{\tau}$ ou $\frac{x_{\max}}{2}$ à $t = \bar{\tau} \ln 2$

Les $\bar{\tau}_i$ déterminés, on représente $\frac{1}{\bar{\tau}_i} = k_1 (\bar{C}_{Ai} + \bar{C}_{Bi}) + k_{-1}$ en fonction de $\bar{C}_{Ai} + \bar{C}_{Bi}$

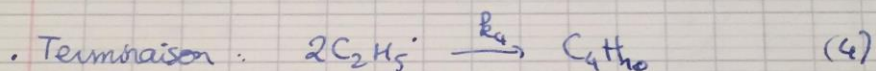
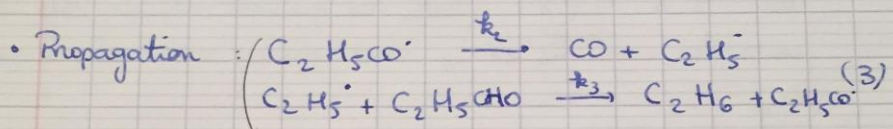
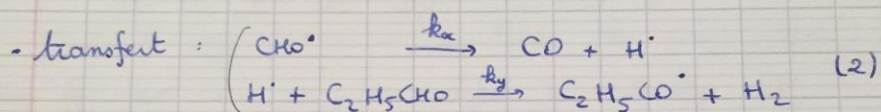
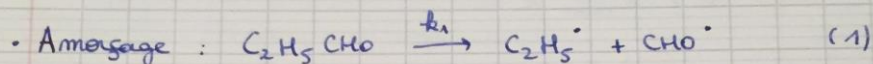
On obtient une droite affine d'ordonnée à l'origine k_{-1} et de coeff. directeur k_1

cf
Relong à fin
steppe

IV. Réactions en chaîne

1. Etapes du mécanisme et définitions

1. Exemple de la décomposition thermique du propanal.



→ Au ⊖ 2 réactions élémentaire, réactif consommé puis régénéré

Radicaux qui interviennent dans la propagation = porteurs de chaîne

Ceux dans l'amorçage ne sont pas porteurs de chaîne

transfert : transformation d'un radical non porteur de chaîne en 1 radical porteur de chaîne

11

Pour les étapes de terminaison: $v = k_t [R_i][R_j]$
soient les k sont du m^e ordre de grandeur.

Les concentrations des radicaux dans l'étape de propagation sont les ϕ importantes.

facteur de multiplication ou facteur de ramification: α
 $\alpha = \left(\frac{\text{nb de radicaux produits}}{\text{nb de radicaux consommés}} \right)$ dans les réactions de propag^{ion}

$\alpha = 1$ pour les 2 réactions de propagation

↳ réaction en chaîne / droite
linéaire.

Si $\alpha \neq 1$, la réaction en chaîne est ramifiée.

(ex: l'eau à partir de O_2 et H_2 : $O \cdot + H_2 \rightarrow HO \cdot + H \cdot$)
 $\alpha = 2$

→ Instant initial et mécanisme primaire

instant initial: instant correspondant à la fin de la période d'induction où tous les radicaux satisfont à l'AEQS

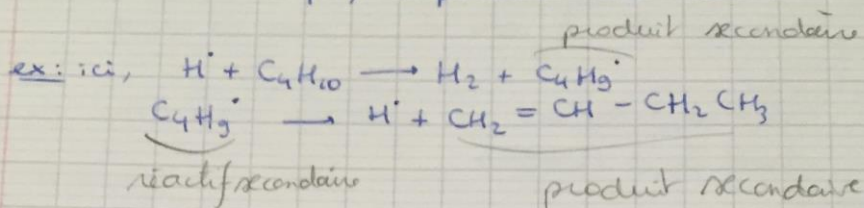
Le mécanisme proposé alors à cet instant → mécanisme prin

ex: celui proposé par le propanal $CO, H_2 \rightarrow$ produits pri
 $H \cdot, C_2H_5 \cdot \dots \rightarrow$ radicaux
primaire

Mécanisme qui précède à celui-ci (ex: C_4H_{10} avec $H \cdot$
donne d'autres produit - 1 secondaire...)

cf
propanal
qu'il y a
radicaux

Au cours du temps, "complication du mécanisme"

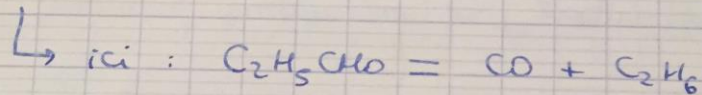


Produits principaux et produits mineurs

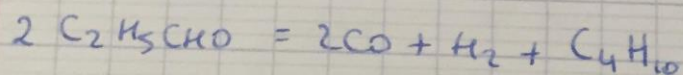
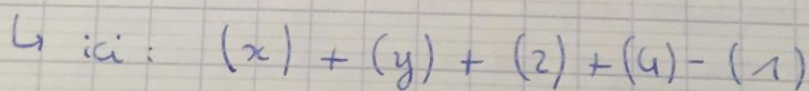
Produits principaux : produits issus des réactions de propagation (ici, CO et C_2H_6)

Produits mineurs : autres que ceux issus des réactions de propagation (ici : CO , H_2 , C_4H_{10})

Il y a 1 équation de réaction principale : équation qui rend compte de la formation des produits principaux (somme des réactions élémentaires de propagation souvent)



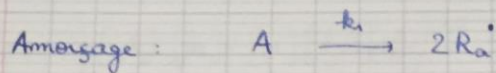
Parfois 1 eq de réaction mineure qui rend compte de la formation des produits mineurs.



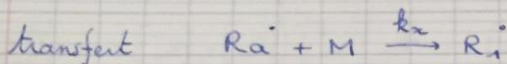
12

2) Cas d'une polymérisation radicalaire d'un alcène M

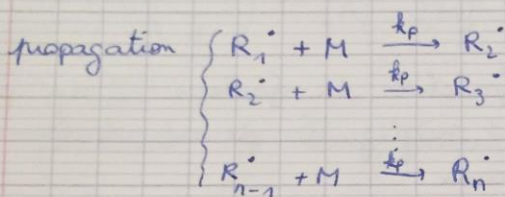
1. Mécanisme



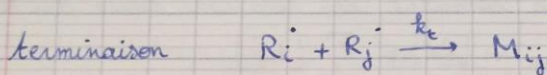
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[R_i^\bullet]}{dt} = - \frac{dA}{dt}$$



$$v = k_x [R_i^\bullet] [M] = \frac{dR_i^\bullet}{dt}$$



ou



$$v = k_t [R_i^\bullet] [R_j^\bullet]$$

2. Vitesse de disparition de M

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_x [R_i^\bullet] [M] + k_p [M] ([R_1^\bullet] + \dots + [R_{n-1}^\bullet])$$

Appliquons l'AEQS à tous les radicaux

vitesse apparition = vitesse disparition.

$$\text{AEQS : } \frac{d[R_i^\bullet]}{dt} = \frac{d[R_i^\bullet]}{dt} \Big|_{\text{amorçage}} + \frac{d[R_i^\bullet]}{dt} \Big|_{\text{transfert}} + \frac{d[R_i^\bullet]}{dt} \Big|_{\text{terminaison}}$$

$$= \frac{2k_i[A]}{2} - k_x [R_i^\bullet] [M] - k_t [R_i^\bullet] [R_j^\bullet]$$

$$2k_1[A] = -\frac{1}{2} \frac{d[Ra^\cdot]}{dt} = k_t [Ra^\cdot]^2$$

$$Ra^\cdot \quad \text{vitesse app.} \quad 2k_1[A] = \text{vitesse disp.} = k_x [Ra^\cdot][M] + k_t [Ra^\cdot] (2[Ra^\cdot] + [R_1^\cdot] + \dots + [R_n^\cdot])$$

$$R_1^\cdot \quad k_x [Ra^\cdot][M] = k_p [R_1^\cdot][M] + k_t [R_1^\cdot] ([Ra^\cdot] + 2[R_1^\cdot] + \dots + [R_n^\cdot])$$

$$R_2^\cdot \quad k_p [R_1^\cdot][M] = k_p [R_2^\cdot][M] + k_t [R_2^\cdot] ([Ra^\cdot] + [R_1^\cdot] + 2[R_2^\cdot] + \dots + [R_n^\cdot])$$

$$R_n^\cdot \quad k_p [R_{n-1}^\cdot][M] = k_t [R_n^\cdot] ([Ra^\cdot] + [R_1^\cdot] + \dots + 2[R_n^\cdot])$$

(On peut s'affranchir du facteur 2 en posant que $1[R_i^\cdot]$ est négligeable devant la somme de tous les radicaux.)

Et donc, en sommant les relations issues des AEQS, il vient avec $[Ra^\cdot] + \dots + [R_n^\cdot] = \sum_i [R_i^\cdot]$

$$2k_1[A] = k_t \sum_i [R_i^\cdot] ([Ra^\cdot] + [R_1^\cdot] + \dots + [R_n^\cdot])$$

$$\hookrightarrow 2k_1[A] = k_t \left(\sum_i [R_i^\cdot] \right)^2 \quad \text{AEQS globale}$$

$$= v = -\frac{d[M]}{dt} = k_x [Ra^\cdot][M] + k_p [M] ([R_1^\cdot] + [R_2^\cdot] + \dots + [R_{n-1}^\cdot])$$

$$\text{or, } 2k_1[A] = k_t \left(\sum [R_i^\cdot] \right)^2$$

$$v = k_x [Ra^\cdot][M] - k_p [M][Ra^\cdot] - k_p [M][R_n^\cdot] + k_p [M] \sum [R_i^\cdot]$$

$$v = [M] \left[k_{tr} [R_i] - k_p ([R_i] + [R_i']) \right] + k_p [M] \sum [R_i]$$

↳ négligeable devant $\sum R_i$

$$\begin{aligned} v &\approx k_p [M] \sum [R_i] \\ &= k_p [M] \left(\frac{2k_1 [A]}{k_t} \right)^{1/2} \\ &= k_p \left(\frac{2k_1}{k_t} \right)^{1/2} [A]^{1/2} [M] = - \frac{d[M]}{dt} \end{aligned}$$

Remarque : quelques valeurs de constantes :

→ Polymérisation de l'éthylène :

Amorçage : 70°C peroxyde de benzoyle
 $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

50°C AIBN
 $k_1 = 2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Propagation 60°C $10^2 < k_p < 10^4$
 ↳ $\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

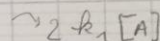
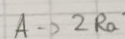
Termination 60°C $10^6 < k_t < 10^8$
 ↳ $\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

3. Longueur de chaîne et degré de polymérisation moyen en nombre

Longueur de chaîne: notée $\lambda = \frac{\text{vitesse de la réaction}}{\text{vitesse de l'amorçage}}$

Ici, $\lambda = \frac{\text{vitesse de consommation du monomère}}{\text{vitesse de formation des radicaux}}$

Les toutes espèces confondues



⊕ la vitesse de conso du monomère est qde par rapport à la vitesse de formation des radicaux, plus les chaînes seront grandes (et plus on a de produits majeurs et non mineurs.)
cas de réaction qui ne sont pas des polymérisations!
Si $v_R \gg v_A$

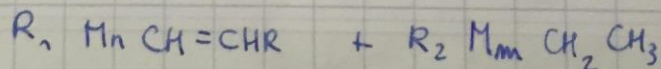
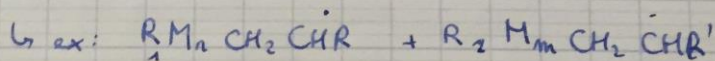
$$\text{D'où : } \lambda = \frac{k_p \left(\frac{2k_1}{k_t} \right)^{1/2} [A]^{1/2} [M]}{2k_1 [A]}$$

$$= k_p \left(\frac{1}{2k_t k_1 [A]} \right)^{1/2} [M]$$

$\overline{DP}$: nombre de monomères dans la chaîne.

soit $\overline{DP} = 2\lambda$ si réaction type $R_i + R_j \rightarrow M_{ij}$

soit $\overline{DP} = \lambda$ si réaction type $R_i + R_j \rightarrow M_i + M_j$



5) Effet isotopique cinétique

1. Définition

Effet cinétique isotopique : variation de la vitesse d'une réaction lors d'une substitution isotopique dans un réactif.

Le $\otimes$ étudié $\rightarrow$ H $\rightarrow$ D car la plus grande variation de constante.

$$0,5 < \frac{k_H}{k_D} < 9$$

2. Effet isotopique primaire (EIP)

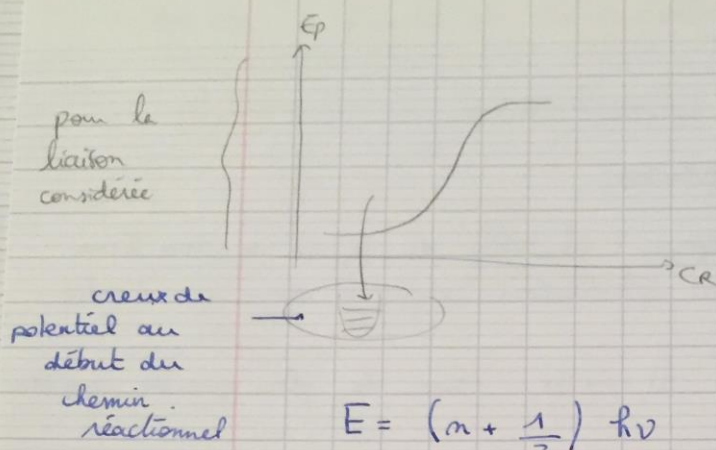
1. L'observation : quand $\frac{k_H}{k_D} > 2$, on dit qu'on a un effet isotopique primaire.

↳ Dans ce cas là, ^{on l'observe quand} la liaison impliquant l'atome H substitué par D est rompue au cours de l'étape cinétiquement déterminante.

2. Origine :

$(\text{CH}_3)_3\text{-C-H}$ en symbolise par un ressort :

k change pas entre CH et CD. $(\text{CH}_3)_3\text{-C} \overset{k}{\text{---}} \text{H}$



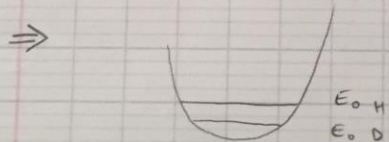
Aux faibles températures : $E_0 = \frac{h\nu}{2}$, énergie du pt 0.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_R m_{H/D}}{m_R + m_{H/D}}$$

et si $m_R \gg m_{H/D}$, $\mu \approx m_{H/D}$

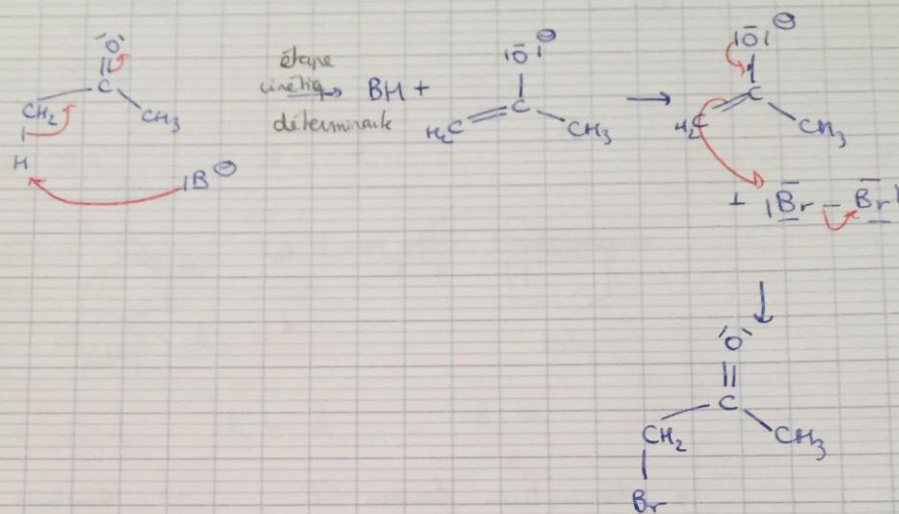
D'où $E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{H/D}}}$



$\hookrightarrow k_H > k_D$ (cf de valence)

3. Application à l'étude de mécanismes.

① Bromation de la propanone.

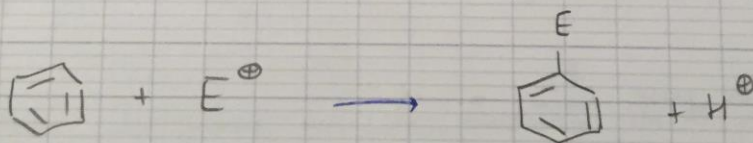


Avec acétone d_6 : $\frac{k_H}{k_D} = 7$

② Substitutions électrophiles aromatiques

2 mécanismes ont été proposés.

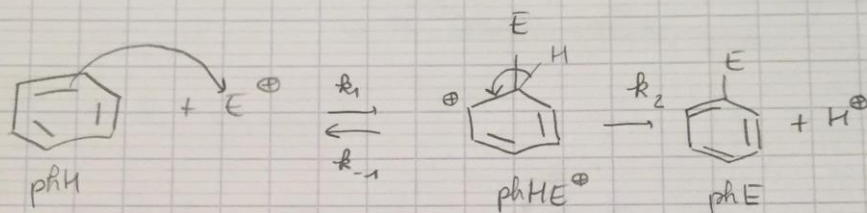
A. Réaction élémentaire.



"pendant que la liaison CE se forme, la liaison CH est rompue. Par la perte de l'aromaticité"

Pour la nitration et l'halogénéation, on observait $\frac{k_1}{k_2} = 1$. Or il aurait du y avoir 1 diff entre les 2.

B.



1. Formation liaison CE
2. Rupture de la liaison CH (ou CD avec benzène D₆.)

$$v = \frac{d[\text{PhE}]}{dt} = k_2 [\text{PhHE}^+]$$

AEQS à PhHE^+ :

$$k_1 [\text{PhH}] [\text{E}^+] = (k_{-1} + k_2) [\text{PhHE}^+]$$

$$\rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{PhH}] [\text{E}^+]$$

$$\text{On pose } \frac{k_2}{k_{-1}} = \alpha$$

$$k = \frac{k_1 \alpha}{1 + \alpha}$$

Pour l'halogénéation et la nitration

$$k_2 \gg k_1$$

$$\alpha \gg 1$$

$$k \approx k_1$$

↳ Pas d'effet isotopique.

Pour $k_{-1} \gg k_2$

$$\alpha \ll 1 \quad k \approx k_1 \alpha = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

↳ Acylation, sulfonation, diazotation

3. Effet isotopique secondaire.

1. Observation :

On observe un effet cinétique mais plus faible que l'EIP.

$$0.7 < \frac{k_H}{k_D} < 1.5$$

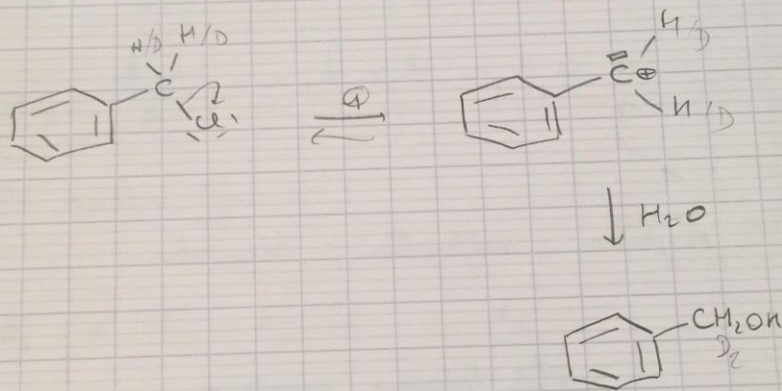
Observé uniquement avec le remplacement de H par D.

Au cours de l'étape cinétiquement déterminante ou la liaison isotopique étudiée n'est pas rompue (soit allongée soit raccourcie)

Oscillateur anharmonique + états vibrationnels complexes activés.

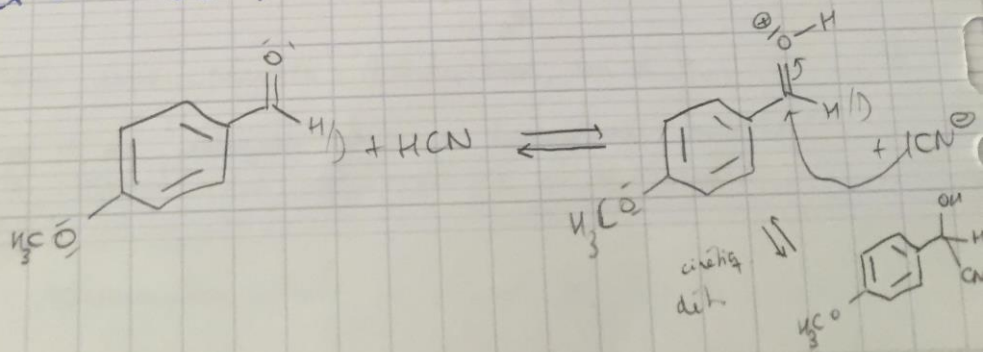
$\frac{k_H}{k_D} < 1$: effet isotopique inverse.

Ex de l'EIS normal ($\frac{k_H}{k_D} > 1$)



$\frac{k_H}{k_D} = 1,3 \rightarrow$ Etape cinétique det : étape ①.

Ex de l'EIS inverse

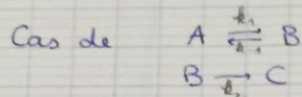


$\frac{k_H}{k_D} = 0,73$.

(11)

Approximation de l'équilibre rapide △ à connaître.

6 Approximation de l'équilibre rapide (AER)



$$a = [A]$$

$$b = [B]$$

$$c = [C]$$

$$a_0 = a + b + c$$

Rappels AEQS sur B: Pour l'utiliser, il faut que $b \rightarrow 0$

$$\text{On applique } \frac{db}{dt} = 0$$

$$k_1 a = (k_{-1} + k_2) b \rightarrow b = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} a$$

On peut montrer que cette relation obtenue à partir de l'AEQS ne correspond aux résultats expérimentaux que si $k_1 \ll k_{-1} + k_2$, soit si $b \rightarrow 0$

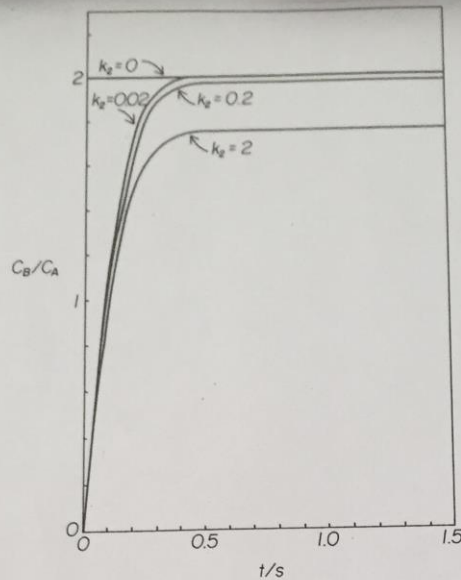
AER:

$$\text{Après une période d'induction, on a } \frac{b}{a} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Le rapport reste constant mais b et a varient.↳ Approximation valable si k_1 et $k_{-1} \gg k_2$.

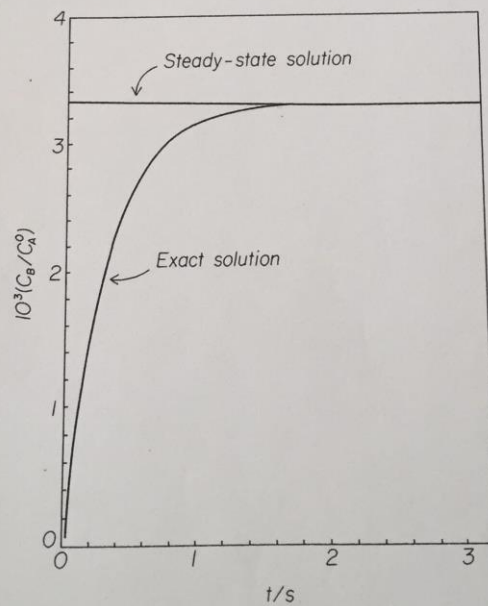
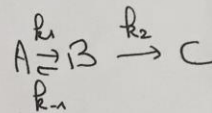
(4 feuille)

17



AER

Figure 3-9. Comparison of exact solutions and the preequilibrium assumption for Scheme XIV. For all of the calculations the values $k_1 = 10 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 5 \text{ s}^{-1}$ were used. The k_2 values are given in the figure. The exact solutions were obtained with Eq. (3-135) and the approximate solution (corresponding to $k_2 = 0$) with Eq. (3-136).



AEQS

Figure 3-10. Comparison of steady-state and exact solutions for the concentration of intermediate B (relative to c_A^0) for Scheme XIV, where $k_1 = 0.01 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 2 \text{ s}^{-1}$. The exact solution was obtained with Eq. (3-87), the steady-state solution with Eq. (3-142), where c_A was calculated with Eq. (3-90).

↓
solution exacte

$$C_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_A$$

↑
solution exacte

KA Connors
Chemical Kinetics VCH