

C. IV - CINÉTIQUE CHIMIQUE - APPROXIMATIONS

1. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

1.1. Principe de Bodenstein

- Lorsque certains intermédiaires réactionnels, très réactifs, interviennent en quantité très restreinte (reconsommés dès qu'il se forment), on peut être tenté de considérer leur concentration comme négligeable.

Or, ces espèces jouent un rôle prépondérant dans la cinétique, donc négliger leur concentration aboutit à rendre impossible tout calcul.

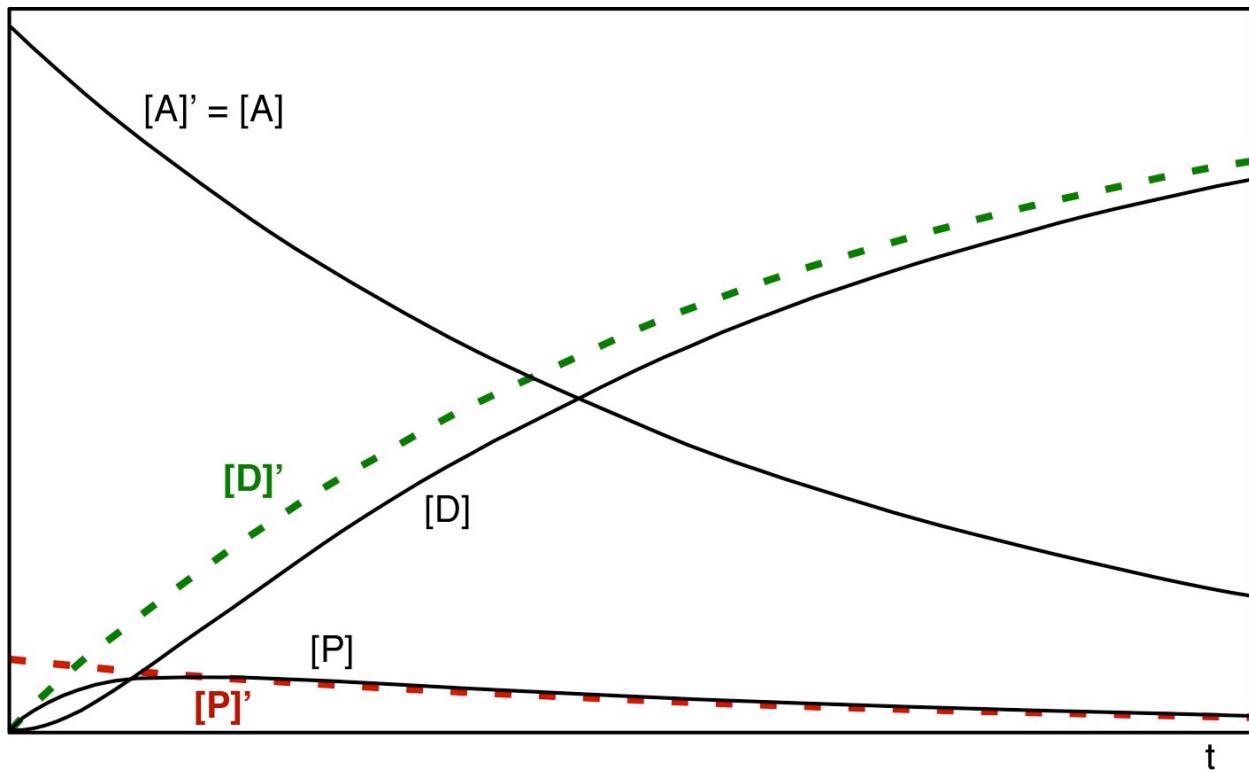
- Par contre, si on suppose que leur concentration varie de façon négligeable (quasi-stationnaire), on aboutit souvent à une bonne approximation.

1.2. Exemple avec deux étapes successives

- On considère un mécanisme en deux étapes successives : $A \rightarrow P + B$ et $P \rightarrow D$ avec des constantes respectives k_1 et k_2 , mais on suppose ici que P est un intermédiaire réactionnel très réactif.
- On applique alors l'AEQS : $[P]^\bullet = v_1 - v_2 = k_1 [A] - k_2 [P] \approx 0$ ce qui consiste à remplacer une équation différentielle par une équation algébrique, généralement plus simple à résoudre.

On peut ainsi étudier les concentrations de proche en proche : $-[A]^\bullet = k_1 [A]$ donc $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$; puis $[P] \approx \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t}$; $[D]^\bullet = k_2 [P] \approx k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$ et $[D] = [D]_0 + [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t})$.

- Dans le cas où $[D]_0 = 0$, l'allure générale des variations est la suivante (l'AEQS est en pointillés, comparée au calcul exact) :



◊ remarque : le bilan global correspond à $A \rightarrow B + D$ et, compte tenu de l'approximation utilisée, la signification de l'expression "vitesse globale" est définie clairement : $-\dot{[A]} = k_1 [A] \approx k_2 [P] = \dot{[D]}$.

1.3. Application à la substitution radicalaire en chaîne

- On peut aussi utiliser cette méthode pour étudier par exemple la substitution radicalaire de Cl_2 sur CH_4 en considérant le mécanisme :



2 $\text{CH}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6^\star$ avec une constante k_4 (en négligeant les autres possibilités, moins probables, pour simplifier).

- En appliquant l'AEQS aux intermédiaires réactionnels Cl^\cdot et CH_3^\cdot :

$$[\text{Cl}^\cdot] = 2v_1 - v_2 + v_3 = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{CH}_4][\text{Cl}^\cdot] + k_3[\text{Cl}_2][\text{CH}_3^\cdot] \approx 0$$

$$[\text{CH}_3^\cdot] = v_2 - v_3 - 2v_4 = k_2[\text{CH}_4][\text{Cl}^\cdot] - k_3[\text{Cl}_2][\text{CH}_3^\cdot] - 2k_4[\text{CH}_3^\cdot]^2 \approx 0.$$

◊ remarque : il faut ne pas confondre les points de radicaux et de dérivation.

- On obtient ainsi (en simplifiant) : $v_1 \approx v_4$ donc $k_1[\text{Cl}_2] \approx k_4[\text{CH}_3^\cdot]^2$ et $[\text{CH}_3^\cdot] \approx \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$ d'où : $[\text{CH}_3\text{Cl}^\cdot] = k_3[\text{Cl}_2].[\text{CH}_3^\cdot] \approx k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{3/2}$.

- Mais par ailleurs :

$$[\text{Cl}^\cdot] \approx [\text{Cl}_2] \frac{2k_1 + k_3[\text{CH}_3^\cdot]}{k_2[\text{CH}_4]} \approx k_1[\text{Cl}_2] \frac{2 + \frac{k_3}{\sqrt{k_1 k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2}}{k_2[\text{CH}_4]}$$

et $-[\text{CH}_4]^\cdot = k_2[\text{CH}_4].[\text{Cl}^\cdot] \approx k_1[\text{Cl}_2].\left(2 + \frac{k_3}{\sqrt{k_1 k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2}\right)$.

- Le bilan global est $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}^\cdot + \text{HCl}$ et la "vitesse globale" n'est définie que si : $k_3[\text{Cl}_2]^{1/2} \gg \sqrt{k_1 k_4}$, l'initiation et l'arrêt étant alors négligeables en proportion de la propagation.

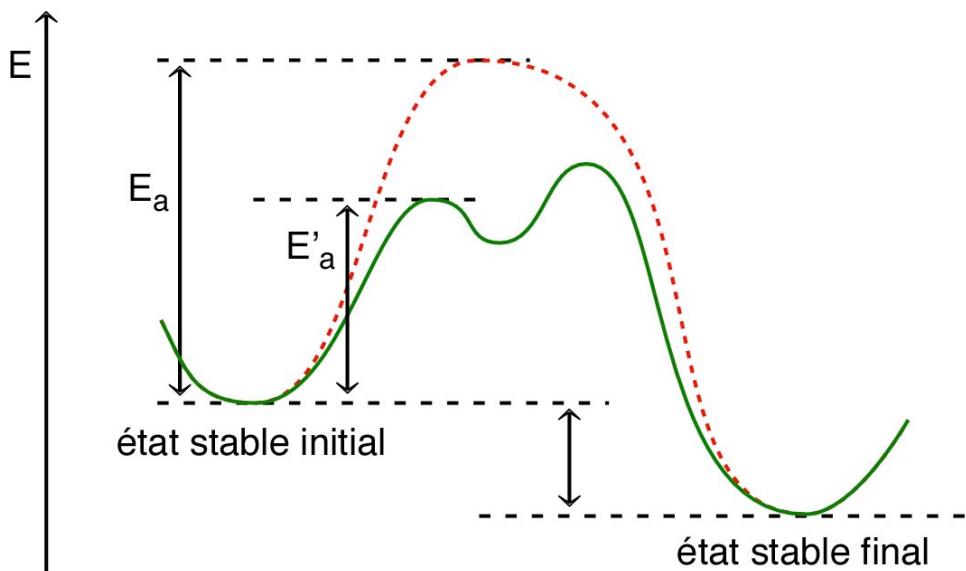
Dans ces conditions : $v = -[\text{CH}_4]^\cdot = k_2[\text{CH}_4].[\text{Cl}^\cdot] \approx k_3[\text{Cl}_2].[\text{CH}_3^\cdot] = [\text{CH}_3\text{Cl}^\cdot]$, c'est-à-dire : $v \approx k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{3/2}$.

- La propagation est en fait d'autant plus prépondérante que la "longueur de chaîne" est grande ; celle-ci peut se calculer comme le quotient de la propagation par rapport à l'initiation : $\lambda = -\frac{[\text{CH}_4]^\cdot}{k_1[\text{Cl}_2]} \approx \frac{k_3}{\sqrt{k_1 k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$ (même condition que précédemment).

1.4. Exemple de catalyse avec complexe intermédiaire

- On peut également considérer un mécanisme en deux étapes avec formation d'un complexe intermédiaire : $\text{A} + \text{C} \rightleftharpoons \text{AC}$ et $\text{AC} \rightarrow \text{D} + \text{C}$ dont le bilan (avec régénération du catalyseur C) est : $\text{A} \rightarrow \text{D}$.

◊ remarque : le profil énergétique, représenté ci-après, correspond au cas où la réciproque de la première étape a une cinétique comparable à celle de la seconde étape, d'où la nécessité de considérer la première étape comme renversable.



- Si on peut appliquer l'AEQS au complexe intermédiaire AC (supposé très réactif) : $[AC]^\bullet = k [A].[C] - (k' + k'') [AC] \approx 0$ avec : $[C] = [C]_0 - [AC]$ et par suite : $[AC] = \frac{k[A][C]_0}{k[A] + k' + k''}$.

On en déduit la vitesse : $v = [D]^\bullet = k'' [AC] = \frac{k''[A][C]_0}{[A] + K}$ avec : $K = \frac{k' + k''}{k}$ (constante de Michaelis).

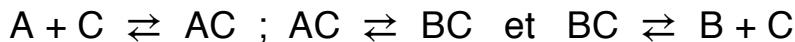
- Dans le cas général il n'y a pas forcément d'ordre global, mais deux cas limites peuvent se produire :

- ◊ si $[A] \ll K$ (étape 1 limitante) : $v \approx \frac{k''}{K} [A].[C]_0$ (ordre 1 en A) ;
- ◊ si $[A] \gg K$ (étape 2 limitante) : $v \approx k'' [C]_0$ (ordre 0 en A).

 exercices n° I, II, III, IV et V.

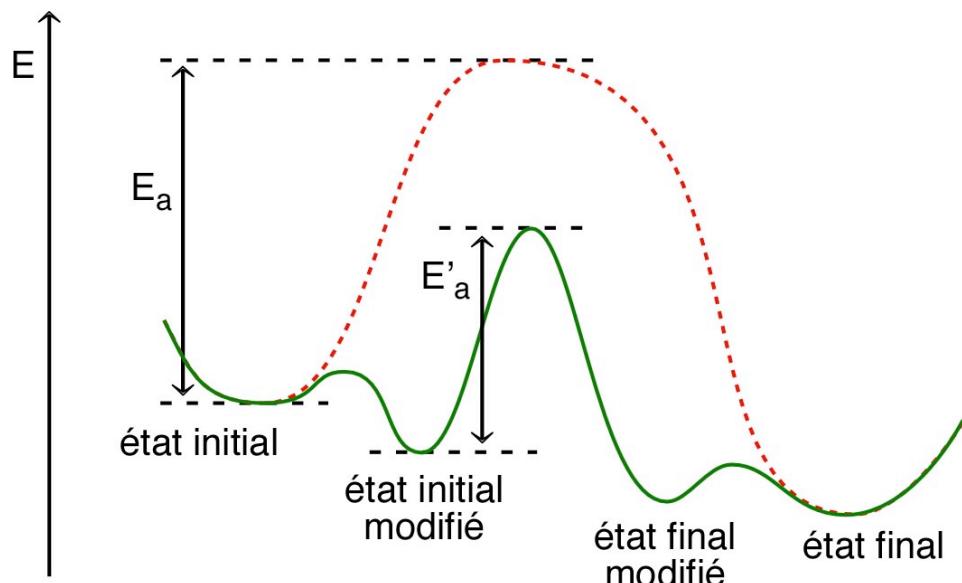
2. Approximation du quasi-équilibre

- Les catalyseurs peuvent aussi agir en permettant la formation d'états initiaux et finals modifiés, qui correspondent à une énergie d'activation plus faible.
- On peut par exemple considérer un mécanisme en une étape réactionnelle entre les deux étapes de modification des états initial et final :



dont le bilan (avec régénération du catalyseur) est : $A \rightleftharpoons B$.

Le profil énergétique a dans ce cas l'allure suivante :



- Si on applique l'AEQS aux complexes intermédiaires AC et BC :

$$[AC]^\bullet = k_1 [A].[C] - (k'_1 + k_2) [AC] + k'_2 [BC] \approx 0$$

et $[BC]^\bullet = k_2 [AC] - (k'_2 + k_3) [BC] + k'_3 [B].[C] \approx 0$

avec : $[C] = [C]_0 - [AC] - [BC]$ d'où on déduit :

$$[AC] = \frac{k_1[A].(k_3 + k'_2) + k'_2 k'_3 [B]}{(k_1[A] + k'_1 + k_2)(k'_3[B] + k_3 + k'_2) + (k'_3[B] - k_2)(k'_2 - k_1[A])} [C]_0$$

$$[BC] = \frac{k_1 k_2 [A] + k'_3 [B] (k_2 + k'_1)}{(k_2 - k'_3 [B])(k_1[A] - k'_2) + (k'_3[B] + k'_2 + k_3)(k_1[A] + k'_1 + k_2)} [C]_0$$

puis $v = [B]^* = k_3 [BC] - k'_3 [B].[C]$:

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 [A] - k'_1 k'_2 k'_3 [B]}{k_1 [A] (k_2 + k'_2 + k_3) + k'_3 [B] (k'_1 + k_2 + k'_2) + k_2 k_3 + k'_1 k_3 + k'_1 k'_2} [C]_0$$

- Mais d'après le profil énergétique, l'étape limitante est la seconde, donc : k_2 et $k'_2 \ll k_1, k'_1, k_3$ et k'_3 . Ainsi en simplifiant :

$$v \approx \frac{k_1 k_2 k_3 [A] - k'_1 k'_2 k'_3 [B]}{k_1 k_3 [A] + k'_1 k'_3 [B] + k'_1 k_3} [C]_0$$

- Cette approximation, "plus forte" que l'A.E.Q.S., consiste à supposer que l'état quasi-stationnaire est dû aux quasi-équilibres.

Ici pour l'adsorption/désorption :

$$k_1 [A].[C] - k'_1 [AC] \approx 0 \quad \text{et} \quad k_3 [BC] - k'_3 [B].[C] \approx 0$$

c'est-à-dire : $\frac{[AC]}{[A][C]} \approx \frac{k_1}{k'_1} = K_1$ et $\frac{[BC]}{[B][C]} \approx \frac{k'_3}{k_3} = K_3$.

- Une difficulté intervient toutefois si on cherche à appliquer cette simplification au début du calcul, car on obtient :

$$v = [B]^* = k_3 [BC] - k'_3 [B].[C] \approx 0 \quad \text{ou} \quad v = -[A]^* = k'_1 [AC] - k_1 [A].[C] \approx 0.$$

Ceci vient du fait que la vitesse cherchée est très inférieure à chacun des termes intervenant dans ces différences, donc qu'elle est quasi-négligeable en première approximation avec les hypothèses utilisées.

- La difficulté doit être résolue en considérant que AC et BC se sont que des formes "modifiées" de A et B (par les quasi-équilibres). Dans cette approximation, la cinétique est imposée par l'étape déterminante (comme si elle était seule), c'est-à-dire : $v \approx k_2 [AC] - k'_2 [BC]$.

D'après $[AC] = K_1 [A].[C]$; $[BC] = K_3 [B].[C]$ et $[C] = [C]_0 - [AC] - [BC]$ on retrouve ainsi rapidement le résultat obtenu en simplifiant après l'A.E.Q.S. :

$$v \approx \frac{k_2 K_1 [A] - k'_2 K_3 [B]}{K_1 [A] + K_3 [B] + 1} [C]_0$$