LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

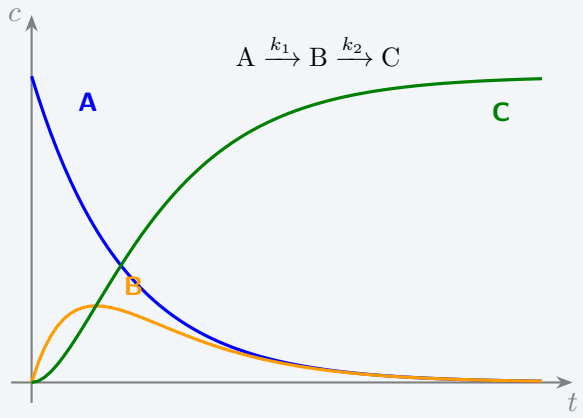
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

CI2

CINÉTIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Actes élémentaires — profil réactionnel — réactions successives — AEQS — séquences ouvertes et fermées — catalyse



> *Il ne faut admettre de causes que celles qui sont nécessaires pour expliquer les phénomènes.*
>
> — Isaac Newton, *Principia*, règle I (1687), trad. Émilie du Châtelet

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Réactions successives et AEQS »

CI2 — Mécanismes réactionnels

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Distinguer acte élémentaire, mécanisme et bilan ; définir la molécularité et énoncer la loi de Van't Hoff.
- Interpréter qualitativement l'influence de la concentration et de la température en termes de chocs efficaces.
- Tracer et exploiter un profil réactionnel : état de transition, intermédiaire réactionnel, énergie d'activation.
- Établir les lois d'évolution de deux réactions successives et justifier l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS).
- Établir une loi de vitesse à partir d'un mécanisme : étape cinétiquement déterminante, pré-équilibre rapide, AEQS.
- Reconnaître un mécanisme en séquence fermée (amorçage, propagation, rupture) et le rôle d'un catalyseur.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Réactions successives et AEQS » permet de suivre en direct [A], [B] et [C] pour deux réactions successives et de comparer la solution exacte à l'approximation de l'état quasi-stationnaire.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Processus élémentaires . . . 3
I.1 Du bilan au mécanisme . . . 3
I.2 Loi de Van't Hoff . . . 3
I.3 Interprétation en termes de chocs efficaces . . . 4
I.4 Profil réactionnel . . . 4
II Réactions successives et approximation de l'état quasi-stationnaire . . . 6
II.1 Mise en équations . . . 6
II.2 Énoncé de l'AEQS . . . 7
II.3 Vérification numérique . . . 8
III Mécanismes en séquence ouverte . . . 9
III.1 Définition . . . 9
III.2 Étape cinétiquement déterminante . . . 9
III.3 Pré-équilibre rapide . . . 9
IV Mécanismes en séquence fermée (réactions en chaîne) . . . 11
IV.1 Définition . . . 11
IV.2 Exemple : synthèse du bromure d'hydrogène . . . 11
V Catalyse . . . 12
VI Synthèse . . . 13
VII Exercices d'approfondissement . . . 14
VIII Classiques des concours . . . 14

I Processus élémentaires

I.1 Du bilan au mécanisme

L'équation de réaction étudiée en CI1 traduit un **bilan macroscopique** : elle indique dans quelles proportions les réactifs sont consommés et les produits formés, mais pas *comment* les liaisons se rompent et se forment à l'échelle moléculaire. L'équation $2\,\mathrm{NO} + 2\,\mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{N_2} + 2\,\mathrm{H_2O}$ ne décrit pas une collision simultanée de quatre molécules ! L'objet de ce chapitre est de décrire le chemin réellement suivi et d'en déduire la loi de vitesse.

Définition — Acte élémentaire, mécanisme, intermédiaire R

- Un **acte (ou processus) élémentaire** est une réaction qui se déroule à l'échelle moléculaire **en une seule étape**, exactement telle qu'elle est écrite : les entités se rencontrent et se transforment directement, sans espèce intermédiaire détectable.
- Le **mécanisme réactionnel** est la suite d'actes élémentaires qui rend compte de la transformation ; le bilan en est une combinaison linéaire.
- Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce formée puis consommée au cours du mécanisme ; il n'apparaît pas dans le bilan (radicaux, carbocations, ions instables…). Sa durée de vie est en général très courte.

Définition — Molécularité R

La **molécularité** d'un acte élémentaire est le nombre d'entités qui y participent en tant que réactifs : 1 (acte **monomoléculaire**, $\mathrm{Br_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{Br^\bullet}$), 2 (**bimoléculaire**, $\mathrm{Br^\bullet} + \mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{HBr} + \mathrm{H^\bullet}$), exceptionnellement 3 (**trimoléculaire**). La probabilité de rencontre simultanée de plus de trois entités est négligeable.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Un acte élémentaire s'écrit avec les coefficients **les plus petits possibles**, entiers, et une seule flèche : on ne peut ni le multiplier par 2, ni le simplifier.
- Il ne fait intervenir qu'un petit nombre de liaisons modifiées : une équation qui rompt et forme de nombreuses liaisons n'est pas élémentaire.

I.2 Loi de Van't Hoff

Loi de Van't Hoff R

Un acte élémentaire admet un ordre ; ses ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques des réactifs, et son ordre global est égal à sa molécularité :

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \text{produits} \;\Rightarrow\; v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad 2\,\mathrm{A} \longrightarrow \text{produits} \;\Rightarrow\; v = k[\mathrm{A}]^2$$

Ordre et molécularité dans un mécanisme R

- Pour un acte élémentaire, ordre global et molécularité coïncident.
- Pour une réaction en plusieurs étapes dominée par une étape lente, l'ordre observé est fixé par cette étape (et par les équilibres rapides qui la précèdent).

- Si aucune étape n'impose sa vitesse, la loi de vitesse est complexe : ordre fractionnaire, ou absence d'ordre.

Remarque

La justification de la loi de Van't Hoff est probabiliste : pour qu'un acte bimoléculaire se produise, il faut une rencontre entre A et B ; la fréquence des rencontres par unité de volume est proportionnelle à $[\mathrm{A}]$ et à $[\mathrm{B}]$. La réciproque de la loi est **fausse** : $\mathrm{H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI}$ suit $v = k[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$, mais son mécanisme fait intervenir des atomes d'iode.

I.3 Interprétation en termes de chocs efficaces

Théorie des collisions (qualitative) R

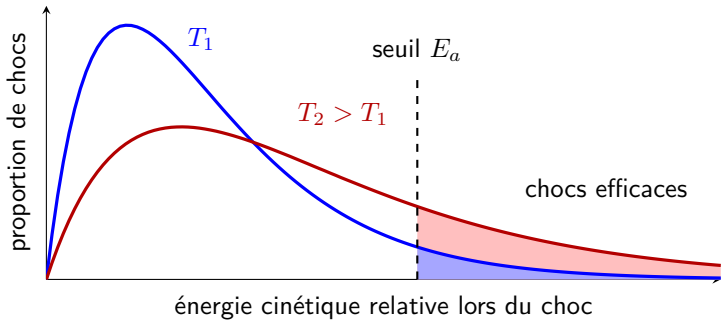
Un acte bimoléculaire nécessite un **choc** entre les deux entités, et ce choc doit être **efficace** :

- l'énergie mise en jeu doit être au moins égale à une valeur seuil, liée à l'énergie d'activation E_a ;
- l'orientation relative des entités doit être favorable.

La fréquence des chocs est proportionnelle au produit des concentrations (effet des concentrations) ; la fraction de chocs suffisamment énergétiques, de l'ordre de $\mathrm{e}^{-E_a/RT}$, croît très vite avec T (effet de la température, loi d'Arrhenius).

Remarque

La **théorie des collisions** (Trautz et Lewis, vers 1916-1918) modélise les entités comme des sphères dures ; elle prévoit correctement la dépendance en T mais surestime souvent les vitesses, faute de prendre en compte l'orientation. La **théorie de l'état de transition** (Eyring, Evans et Polanyi, 1935) raisonne sur l'arrangement atomique au sommet de la barrière : c'est elle qui donne son sens au profil réactionnel ci-dessous. Toutes deux justifient la loi d'Arrhenius, valable sur un domaine de température raisonnable.



La fraction de chocs d'énergie supérieure au seuil (aire colorée) augmente fortement avec la température.

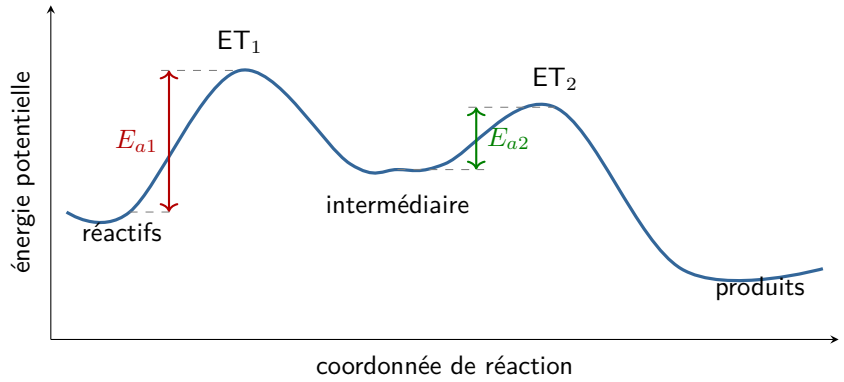
I.4 Profil réactionnel

Définition — Profil réactionnel, état de transition R

Le **profil réactionnel** représente l'énergie potentielle du système en fonction de la **coordonnée de réaction**, paramètre qui décrit la progression le long du chemin le plus favorable des réactifs vers les produits.

- Chaque maximum est un **état de transition** (ou complexe activé) : arrangement fugace des atomes, dans lequel des liaisons sont en train de se rompre et de se former. Il ne peut pas être isolé.

- La hauteur de la barrière, mesurée depuis les réactifs de l'acte, est liée à son **énergie d'activation**.
- Un **intermédiaire réactionnel** correspond à un minimum local (« puits ») entre deux états de transition.



Profil d'un mécanisme en deux actes : la première barrière, plus haute, correspond à l'acte le plus lent.

Remarque

Sur le profil d'un acte élémentaire, l'écart d'énergie entre réactifs et produits relève de la **thermodynamique** (enthalpie de réaction, chapitre TC), tandis que la hauteur de la barrière, mesurée depuis les réactifs, relève de la **cinétique** : une réaction très favorable thermodynamiquement peut être très lente si sa barrière est haute.

Ordres de grandeur

- Énergies de liaison : $150\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $500\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; énergies d'activation d'actes élémentaires : de quelques $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ (recombinaison de radicaux) à quelques centaines (rupture homolytique).
- Durée de vie d'un état de transition : de l'ordre de la période de vibration d'une liaison, soit $10^{-14}\,\mathrm{s}$ à $10^{-13}\,\mathrm{s}$.
- En phase gazeuse sous $1\,\mathrm{bar}$, une molécule subit environ 10^{9} à 10^{10} chocs par seconde : seule une infime fraction est efficace.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Acte élémentaire ou non ?

Pour chaque équation, dire si elle peut représenter un acte élémentaire ; si oui, donner sa molécularité et sa loi de vitesse.

Q-1) $\mathrm{Cl^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3^{\bullet}}$

Q-2) $\mathrm{2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2}$, loi expérimentale $v = k[\mathrm{NO_2}]^2$

Q-3) $\mathrm{C_3H_8 + 5\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O}$

Q-4) $\mathrm{\frac{1}{2}\,Br_2 \longrightarrow Br^{\bullet}}$

EXERCICE 2 **Lecture d'un profil réactionnel** ✦✦✧✧✧

On considère le profil réactionnel tracé ci-dessus.

Q-1) Combien d'actes élémentaires compte le mécanisme ? Combien d'intermédiaires ?

Q-2) Lequel des deux actes est le plus lent ? Justifier.

Q-3) La réaction globale est-elle exothermique ? On assimilera énergie potentielle et enthalpie.

II Réactions successives et approximation de l'état quasi-stationnaire

II.1 Mise en équations

On étudie deux actes élémentaires successifs d'ordre 1, $\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$, avec $[\mathrm{A}]_0 = a_0$ et $[\mathrm{B}]_0 = [\mathrm{C}]_0 = 0$. B est un intermédiaire. La loi de Van't Hoff donne $v_1 = k_1[\mathrm{A}]$ et $v_2 = k_2[\mathrm{B}]$, d'où le système différentiel

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k_1[\mathrm{A}] \qquad \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] \qquad \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{B}]$$

La conservation de la matière impose $[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}] = a_0$ à chaque instant. Ce système est écrit selon une règle générale : pour toute espèce, $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{X}]}{\mathrm{d}t}$ est la somme des vitesses des actes qui la forment moins celle des actes qui la consomment (chacune multipliée par le coefficient stœchiométrique de X dans l'acte).

Solution exacte ($k_1 \neq k_2$) D

La première équation donne $[\mathrm{A}] = a_0 \mathrm{e}^{-k_1 t}$. La deuxième devient $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} + k_2[\mathrm{B}] = k_1 a_0 \mathrm{e}^{-k_1 t}$: équation linéaire du premier ordre à second membre exponentiel. Une solution particulière est $\beta \mathrm{e}^{-k_1 t}$ avec $\beta(k_2 - k_1) = k_1 a_0$; on ajoute la solution homogène $\gamma \mathrm{e}^{-k_2 t}$ et on impose $[\mathrm{B}](0) = 0$:

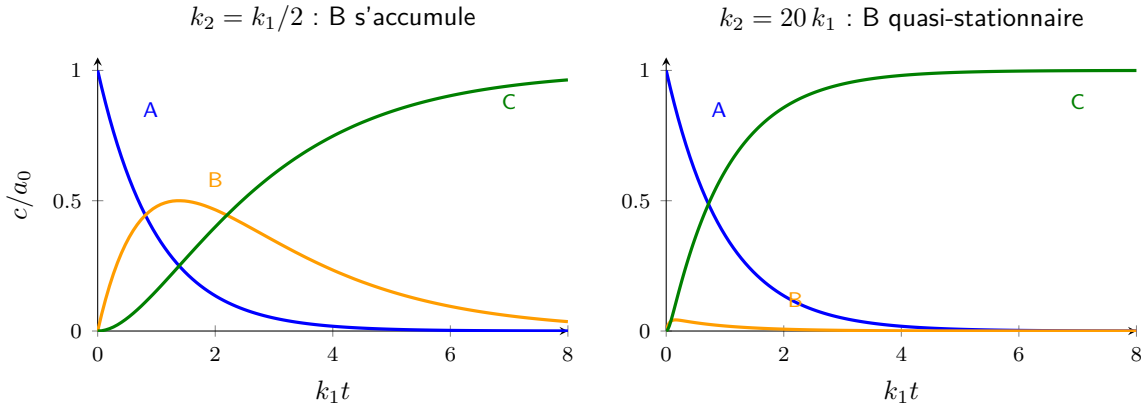
$$[\mathrm{B}](t) = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right) \qquad [\mathrm{C}](t) = a_0\left(1 - \frac{k_2\,\mathrm{e}^{-k_1 t} - k_1\,\mathrm{e}^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right)$$

Maximum de l'intermédiaire D

$[\mathrm{B}]$ est maximale lorsque $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = 0$, soit $k_1 \mathrm{e}^{-k_1 t} = k_2 \mathrm{e}^{-k_2 t}$:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \qquad [\mathrm{B}]_{\max} = a_0\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

À cet instant, la courbe $[\mathrm{C}](t)$ présente un point d'inflexion (sa pente $k_2[\mathrm{B}]$ est maximale).



Lorsque B est très réactif ($k_2 \gg k_1$), sa concentration reste faible et varie lentement après une brève période d'induction.

II.2 Énoncé de l'AEQS

Dans le cas $k_2 \gg k_1$ (en pratique dès que $k_2 \gtrsim 10\,k_1$), $[\mathrm{B}]_{\max} \approx a_0 k_1/k_2 \ll a_0$ est atteint très vite ($t_{\max} \approx \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2}$). Ensuite, $\mathrm{e}^{-k_2 t} \ll \mathrm{e}^{-k_1 t}$ et $[\mathrm{B}] \approx \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}]$: B est formé et consommé à des vitesses presque égales, et sa dérivée est négligeable devant les vitesses de formation et de consommation.

Approximation de l'état quasi-stationnaire (Bodenstein) R

Si un intermédiaire réactionnel I est **très réactif** (consommé beaucoup plus vite qu'il n'est formé), alors, après une brève période d'induction, sa concentration reste faible et quasi constante, et l'on peut écrire

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}]}{\mathrm{d}t} \approx 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \text{vitesse de formation de I} \approx \text{vitesse de disparition de I}$$

☞ Méthode — Appliquer l'AEQS M

1. Repérer les intermédiaires réactionnels très réactifs (radicaux, carbocations, espèces non détectées…).
2. Écrire, pour chacun, que la somme des vitesses des actes qui le forment égale la somme des vitesses des actes qui le consomment (avec les coefficients stœchiométriques).
3. Résoudre le système pour exprimer les concentrations des intermédiaires en fonction de celles des réactifs et produits.
4. Exprimer la vitesse de formation d'un produit (ou de disparition d'un réactif) choisi **simplement**, puis remplacer.

Remarque

Bon réflexe. Pour exprimer la vitesse de la réaction globale, on choisit l'espèce du bilan qui intervient dans le *plus petit nombre* d'actes du mécanisme : l'expression de départ est alors la plus courte.

Exemple traité : pyrolyse de l'éthane. Le bilan $2\,\mathrm{C_2H_6} \longrightarrow 2\,\mathrm{CH_4} + \mathrm{C_2H_4}$ est interprété par (1) $\mathrm{C_2H_6} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{CH_3^\bullet}$; (2) $\mathrm{CH_3^\bullet} + \mathrm{C_2H_6} \xrightarrow{k_2} \mathrm{CH_4} + \mathrm{C_2H_5^\bullet}$; (3) $2\,\mathrm{C_2H_5^\bullet} \xrightarrow{k_3} \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{C_2H_6}$, de vitesses $v_1 = k_1[\mathrm{C_2H_6}]$, $v_2 = k_2[\mathrm{CH_3^\bullet}][\mathrm{C_2H_6}]$ et $v_3 = k_3[\mathrm{C_2H_5^\bullet}]^2$ (loi de Van't Hoff). L'éthane intervient dans les trois actes, le méthane dans un seul : on écrit $v = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{CH_4}]}{\mathrm{d}t} = \frac{v_2}{2}$. L'AEQS appliquée à $\mathrm{CH_3^\bullet}$ donne $2v_1 - v_2 = 0$ (deux

radicaux formés par acte (1)), d'où

$$v = \frac{v_2}{2} = v_1 = k_1[\mathrm{C_2H_6}]$$

La réaction est d'ordre 1, et sa constante est celle de l'acte d'amorçage. (L'AEQS appliquée à $\mathrm{C_2H_5^\bullet}$, $v_2 = 2v_3$, donnerait la concentration de ce second radical.)

Pour $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C}$: $k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] = 0$ donne $[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}]$ et $v_f(\mathrm{C}) = k_2[\mathrm{B}] = k_1[\mathrm{A}]$. Comme $[\mathrm{B}]$ est négligeable, la conservation de la matière donne directement $[\mathrm{C}] \approx a_0 - [\mathrm{A}] = a_0\left(1 - \mathrm{e}^{-k_1 t}\right)$: c'est bien la limite de la solution exacte quand $k_2 \gg k_1$. La vitesse de formation de C est celle du premier acte, le plus lent : c'est une première illustration de la notion d'**étape cinétiquement déterminante**.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- L'AEQS ne dit pas que $[\mathrm{I}]$ est constante (elle décroît comme $[\mathrm{A}]$), mais que sa **dérivée** est négligeable devant les vitesses des actes qui la font varier.
- Elle ne s'applique **qu'aux intermédiaires réactifs**, jamais aux réactifs ou produits, et n'est pas valable pendant la période d'induction.

II.3 Vérification numérique

La simulation PhysioNova résout le système par la méthode d'Euler ; le même calcul s'écrit en quelques lignes :

```
import numpy as np
k1, k2, a0, dt, N = 1.0, 20.0, 1.0, 1e-4, 80000
A, B, C = [a0], [0.0], [0.0]
for i in range(N):                      # schéma d'Euler explicite
    a, b, c = A[-1], B[-1], C[-1]
    A.append(a - k1*a*dt)
    B.append(b + (k1*a - k2*b)*dt)
    C.append(c + k2*b*dt)
B_aeqs = k1/k2*np.array(A)              # prévision de l'AEQS
```

On constate que l'écart relatif entre $[\mathrm{B}]$ et $\frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}]$ devient inférieur à $5\,\%$ dès que $k_1 t \gtrsim 0{,}2$, pour $k_2 = 20k_1$; il faut un pas $\Delta t \ll 1/k_2$ pour que le schéma soit stable et précis.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 — **Maximum d'un intermédiaire** ✦✦✧✧✧

Pour $\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$ avec $k_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$, $k_2 = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$ et $a_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

Q-1) Calculer la date $t_{\max}$ du maximum de $[\mathrm{B}]$ et la valeur de ce maximum.

Q-2) L'AEQS est-elle justifiée ici ? Comparer $[\mathrm{B}](t_{\max})$ à la prévision $\frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}](t_{\max})$.

EXERCICE 4 — **Intermédiaire très réactif** ✦✦✧✧✧

Pour $\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$, on donne $k_1 = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$ et $k_2 = 50\,\mathrm{s^{-1}}$.

Q-1) Exprimer, par l'AEQS, $[\mathrm{I}]$ et la vitesse de formation de P.

Q-2) Estimer la durée de la période d'induction et le rapport $[\mathrm{I}]/[\mathrm{A}]$. Conclure.

III Mécanismes en séquence ouverte

III.1 Définition

Définition — Séquence ouverte (mécanisme par stades) R

Dans un mécanisme en **séquence ouverte**, les actes élémentaires se succèdent dans un ordre fixé ; chaque intermédiaire, une fois consommé, n'est **pas régénéré**. Chaque acte n'est parcouru qu'une fois (au coefficient près) pour réaliser le bilan.

III.2 Étape cinétiquement déterminante

Étape cinétiquement déterminante (ECD) R

Si l'un des actes d'un mécanisme par stades est beaucoup plus **lent** que tous les autres (et qu'il n'est précédé que d'équilibres rapides et suivi d'actes rapides), il impose sa vitesse à l'ensemble : c'est l'**étape cinétiquement déterminante**. La vitesse de la réaction est égale à la vitesse de l'ECD, au coefficient stœchiométrique près.

Remarque

Analogie. Sur une chaîne de montage, le débit global est fixé par le poste le plus lent : accélérer les autres postes ne change rien. De même, les actes rapides qui suivent l'ECD ne modifient pas la vitesse, tandis que ceux qui la précèdent fixent la concentration des espèces qu'elle consomme.

III.3 Pré-équilibre rapide

☞ Méthode — Pré-équilibre rapide suivi d'une étape lente M

Si un acte réversible rapide $\mathrm{A}+\mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I}$ précède l'ECD $\mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$, on considère le pré-équilibre réalisé à chaque instant : $k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{I}]$, soit $[\mathrm{I}] = K_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$ avec $K_1 = k_1/k_{-1}$. Alors

$$v = k_2[\mathrm{I}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Ce résultat est un cas limite de l'AEQS appliquée à I ($k_2 \ll k_{-1}$).

Exemple : oxydation du monoxyde d'azote. La réaction $2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}$ suit la loi $v = k[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}]$, compatible avec un acte trimoléculaire, mais sa constante **diminue** quand T augmente, ce qui exclut un acte élémentaire. Le mécanisme admis est

$$(1)\ 2\,\mathrm{NO} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{N_2O_2}\ \text{(rapide)} \qquad (2)\ \mathrm{N_2O_2} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_2} 2\,\mathrm{NO_2}\ \text{(lent)}$$

On obtient $v = k_2[\mathrm{N_2O_2}][\mathrm{O_2}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}]$, conforme à l'expérience.

Énergie d'activation apparente R

Si $k_{\text{app}} = \prod_i k_i^{a_i}$ et que chaque k_i suit la loi d'Arrhenius, alors

$$E_{a,\text{app}} = \sum_i a_i \, E_{a,i}$$

Pour le pré-équilibre : $E_{a,\text{app}} = E_{a1} + E_{a2} - E_{a,-1}$, qui peut être **négative** si l'équilibre (1) est très exothermique ($E_{a,-1} > E_{a1} + E_{a2}$) : chauffer déplace le pré-équilibre vers NO et diminue la concentration de l'intermédiaire.

Exemple : substitution nucléophile monomoléculaire. $(CH_3)_3CBr + HO^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$ suit la loi $v = k[(CH_3)_3CBr]$, d'ordre 0 par rapport à HO^-. Notons RBr le substrat et R^+ le carbocation.

Mécanisme S_N1 et ECD D

Mécanisme : (1) $RBr \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + Br^-$ (ionisation, difficile) ; (2) $R^+ + HO^- \xrightarrow{k_2} ROH$. L'AEQS appliquée au carbocation donne

$$k_1[RBr] = k_{-1}[R^+][Br^-] + k_2[R^+][HO^-] \quad \Longrightarrow \quad v = k_2[R^+][HO^-] = \frac{k_1 k_2 [RBr][HO^-]}{k_{-1}[Br^-] + k_2[HO^-]}$$

Si le carbocation est capté par HO^- bien plus vite qu'il ne se recombine avec Br^- ($k_{-1}[Br^-] \ll k_2[HO^-]$), alors $v \approx k_1[RBr]$: l'ionisation (1) est l'étape cinétiquement déterminante, et HO^-, qui n'y intervient pas, n'influe pas sur la vitesse.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Un mécanisme compatible avec la loi expérimentale n'est pas pour autant « démontré » : d'autres mécanismes peuvent conduire à la même loi. Un mécanisme incompatible, en revanche, est réfuté.
- Dans l'expression de la vitesse, on n'utilise jamais la concentration d'un intermédiaire : il faut l'exprimer en fonction des espèces mesurables.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 Réaction entre le monoxyde d'azote et le dihydrogène ✦✦✧✧✧

La réaction $2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$ suit la loi $v = k[NO]^2[H_2]$. On propose : (1) $2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (rapide, constante K_1) ; (2) $N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$ (lent, k_2) ; (3) $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (rapide).

Q-1) La réaction peut-elle être un acte élémentaire ? Identifier les intermédiaires.

Q-2) Vérifier que le mécanisme redonne le bilan et la loi de vitesse ; exprimer k.

EXERCICE 6 Craquage de l'éthane : choix de l'espèce de référence ✦✦✧✧✧

On reprend le mécanisme de pyrolyse de l'éthane étudié ci-dessus.

Q-1) Vérifier que $(1) + 2 \times (2) + (3)$ redonne le bilan.

Q-2) Exprimer $[C_2H_5^\bullet]$ par l'AEQS.

Q-3) Retrouver la loi de vitesse en partant cette fois de $v = \dfrac{d[C_2H_4]}{dt}$.

EXERCICE 7 **Distinguer deux mécanismes de substitution** ✦✧✧✧✧

On compare deux substitutions par HO^- : sur le bromométhane, la vitesse double quand on double $[HO^-]$; sur le 2-bromo-2-méthylpropane, elle ne change pas.

Q-1) Écrire la loi de vitesse dans chaque cas.

Q-2) Proposer, pour chacun, un mécanisme compatible.

IV Mécanismes en séquence fermée (réactions en chaîne)

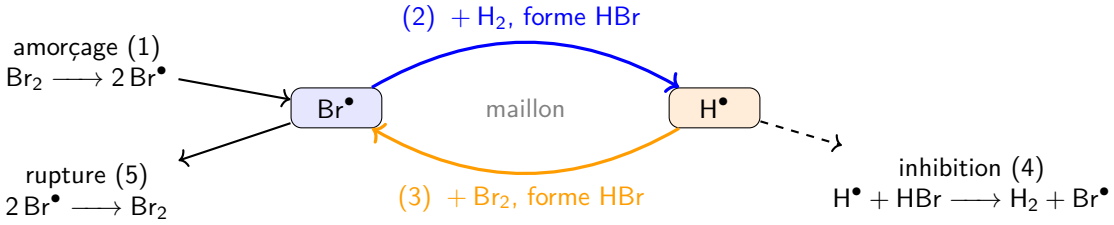
IV.1 Définition

Définition — Réaction en chaîne R

Dans un mécanisme en **séquence fermée**, certains intermédiaires, les **centres actifs** (souvent des radicaux), sont **régénérés** : une boucle d'actes peut être parcourue un très grand nombre de fois. On distingue :

- l'**amorçage** (ou initiation) : création des centres actifs, par rupture homolytique thermique ou photochimique ;
- la **propagation** : actes qui consomment un centre actif et en régénèrent un, en formant les produits ; leur somme (le **maillon** de la chaîne) redonne le bilan ;
- la **rupture** (ou terminaison) : disparition des centres actifs, par recombinaison ;
- éventuellement des actes d'**inhibition**, qui consomment un produit.

IV.2 Exemple : synthèse du bromure d'hydrogène



Loi de vitesse par l'AEQS D

Mécanisme : (1) $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2\,Br^\bullet$; (2) $Br^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^\bullet$; (3) $H^\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^\bullet$; (4) $H^\bullet + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br^\bullet$; (5) $2\,Br^\bullet \xrightarrow{k_5} Br_2$.

- AEQS pour $H^\bullet$: $k_2[Br^\bullet][H_2] - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] = 0$.
- AEQS pour $Br^\bullet$: $2k_1[Br_2] - k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] + k_4[H^\bullet][HBr] - 2k_5[Br^\bullet]^2 = 0$.
- La somme donne $k_1[Br_2] = k_5[Br^\bullet]^2$: **la vitesse d'amorçage égale la vitesse de rupture**. Donc $[Br^\bullet] = \sqrt{k_1/k_5}\,[Br_2]^{1/2}$.
- $v_f(HBr) = k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] = 2k_3[H^\bullet][Br_2]$, avec $[H^\bullet] = \frac{k_2[Br^\bullet][H_2]}{k_3[Br_2]+k_4[HBr]}$.

$$v_f(HBr) = \frac{2k_2\sqrt{k_1/k_5}\,[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \dfrac{k_4}{k_3}\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

On retrouve la loi expérimentale de Bodenstein (CI1) : la réaction n'admet pas d'ordre, mais un ordre initial $3/2$.

Remarque

On écrit souvent l'amorçage et la rupture avec un **partenaire de choc** M (molécule quelconque du milieu, ou paroi) : $\mathrm{Br_2 + M \longrightarrow 2\,Br^\bullet + M}$ et $\mathrm{2\,Br^\bullet + M \longrightarrow Br_2 + M}$. Lors de la recombinaison, M emporte l'énergie libérée par la formation de la liaison ; sans lui, la molécule Br_2 formée, trop énergétique, se redissocierait. La concentration de M se simplifie dans le rapport $k_1[\mathrm{M}]/k_5[\mathrm{M}]$ et la loi de vitesse est inchangée.

Remarque

Les réactions en chaîne sont omniprésentes : combustions, polymérisations radicalaires, destruction de l'ozone stratosphérique par les radicaux chlorés (un seul atome de chlore peut détruire de l'ordre de 10^5 molécules d'ozone avant d'être piégé). Si un acte de propagation produit **deux** centres actifs ($\mathrm{H^\bullet + O_2 \longrightarrow HO^\bullet + O^\bullet}$), la chaîne est **ramifiée** : le nombre de centres actifs croît exponentiellement et la réaction devient explosive.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 8 Chloration photochimique du méthane ✦✦✦✧✧

Sous éclairement, $\mathrm{CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl}$. Mécanisme : (1) $\mathrm{Cl_2 \xrightarrow{h} 2\,Cl^\bullet}$, de vitesse $v_1 = I_a$ (fixée par l'intensité lumineuse absorbée) ; (2) $\mathrm{Cl^\bullet + CH_4 \xrightarrow{k_2} HCl + CH_3^\bullet}$; (3) $\mathrm{CH_3^\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_3} CH_3Cl + Cl^\bullet}$; (4) $\mathrm{2\,Cl^\bullet \xrightarrow{k_4} Cl_2}$.

Q-1) Identifier amorçage, propagation et rupture. Vérifier que le maillon redonne le bilan.

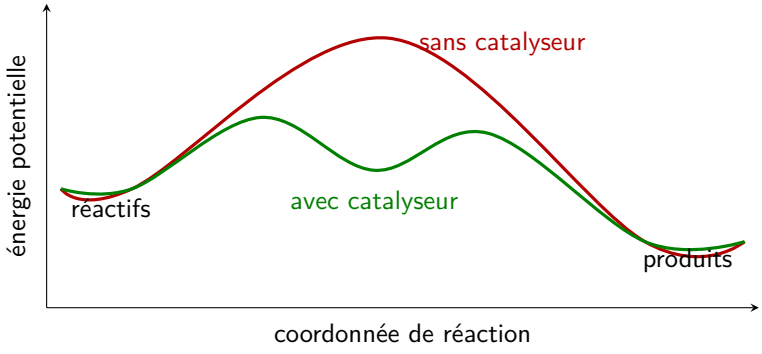
Q-2) Montrer par l'AEQS que $I_a = k_4[\mathrm{Cl^\bullet}]^2$.

Q-3) En déduire la vitesse de formation de CH_3Cl. Admet-elle un ordre ?

V Catalyse

Définition — Catalyseur R

Un **catalyseur** est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son bilan : dans le mécanisme, il est **consommé puis régénéré**. Il ouvre un nouveau chemin réactionnel d'énergie d'activation plus faible. Il ne modifie **ni l'état final, ni la constante d'équilibre** : il accélère d'autant les réactions directe et inverse.



Types de catalyse R

- **Homogène** : catalyseur dans la même phase que les réactifs ; exemple, dismutation de l'eau oxygénée catalysée par Fe^{3+} : $2\,Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + O_2 + 2\,H^+$ puis $2\,Fe^{2+} + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$.
- **Hétérogène** : catalyseur solide, réactifs adsorbés à sa surface (pot catalytique au platine, fer de la synthèse de l'ammoniac) ; d'où l'intérêt des grandes surfaces spécifiques.
- **Enzymatique** : catalyseur protéique, très efficace et très sélectif (catalase, qui décompose H_2O_2 dans les cellules).

Un catalyseur *modifie le mécanisme*, pas le bilan ni l'état final : il permet d'accélérer une réaction sans chauffer (ce qui coûte de l'énergie et peut dégrader les produits ou favoriser des réactions parasites) ni augmenter les concentrations. C'est pourquoi la grande majorité des procédés industriels sont catalysés. Le catalyseur peut aussi orienter la sélectivité : parmi plusieurs réactions possibles, il n'accélère que celle dont il ouvre un chemin facile.

✗ Attention, erreurs fréquentes

Ne pas confondre **catalyseur** (réactif d'un acte, produit d'un acte ultérieur) et **intermédiaire** (produit d'un acte, réactif d'un acte ultérieur). Aucun des deux n'apparaît dans le bilan.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 9 Catalyse enzymatique : modèle de Michaelis-Menten ★★★✧✧

Une enzyme E transforme un substrat S selon $\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$. On note $[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}]$, avec $[\mathrm{E}]_0 \ll [\mathrm{S}]$.

Q-1) Identifier catalyseur et intermédiaire. Appliquer l'AEQS à ES et montrer que $v = \dfrac{v_{\max}[\mathrm{S}]}{K_M + [\mathrm{S}]}$, en exprimant $v_{\max}$ et K_M.

Q-2) Quels sont les ordres apparents par rapport à S aux faibles et aux fortes concentrations ? Interpréter.

Q-3) Montrer que $1/v$ est une fonction affine de $1/[\mathrm{S}]$ et indiquer l'intérêt de ce tracé.

VI Synthèse

★ À retenir

- Acte élémentaire : une seule étape microscopique, molécularité 1, 2 (rarement 3) ; loi de Van't Hoff : ordres = coefficients stœchiométriques (réciproque fausse).
- Profil réactionnel : états de transition aux maxima, intermédiaires aux minima ; barrière liée à E_a ; seuls les chocs efficaces conduisent à la réaction.
- $\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$: $[\mathrm{B}] = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1}(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t})$, maximum en $t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$.
- AEQS : $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I}]}{\mathrm{d}t} \approx 0$ pour un intermédiaire très réactif, après la période d'induction.
- Séquence ouverte : ECD (la plus lente impose la vitesse), pré-équilibre rapide $[\mathrm{I}] = K_1[\dots]$; $E_{a,\text{app}} = \sum a_i E_{a,i}$.
- Séquence fermée : amorçage, propagation (maillon = bilan), rupture ; en régime stationnaire, vitesse d'amorçage = vitesse de rupture.

▶ Catalyseur : consommé puis régénéré ; abaisse E_a ; ne modifie pas l'équilibre.

VII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 10 Décomposition de l'ozone

Le bilan $2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$ est interprété par : (1) $O_3 \xrightarrow{k_1} O_2 + O$; (-1) $O_2 + O \xrightarrow{k_{-1}} O_3$; (2) $O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2\,O_2$.

Q-1) Appliquer l'AEQS à l'oxygène atomique et exprimer $v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt}$.

Q-2) Montrer que si $k_{-1}[O_2] \gg k_2[O_3]$ la réaction admet un ordre. Commenter le rôle de O_2 et donner l'énergie d'activation apparente.

EXERCICE 11 Réactions monomoléculaires : mécanisme de Lindemann

Une isomérisation en phase gazeuse $A \longrightarrow P$ est décrite par : $A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + M$ (activation par choc avec une molécule quelconque M), puis $A^* \xrightarrow{k_2} P$.

Q-1) Appliquer l'AEQS à la molécule activée A^* et établir la loi de vitesse.

Q-2) Étudier les limites des hautes et des basses pressions ; interpréter le changement d'ordre observé.

EXERCICE 12 Pyrolyse de l'éthanal : un mécanisme en chaîne

Vers $500\,°C$, $CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$ suit la loi $v = k[CH_3CHO]^{3/2}$. Mécanisme de Rice-Herzfeld (on néglige le devenir de $CHO^\bullet$) : (1) $CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3^\bullet + CHO^\bullet$; (2) $CH_3^\bullet + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO^\bullet$; (3) $CH_3CO^\bullet \xrightarrow{k_3} CH_3^\bullet + CO$; (4) $2\,CH_3^\bullet \xrightarrow{k_4} C_2H_6$.

Q-1) Identifier les étapes d'amorçage, de propagation et de rupture.

Q-2) Montrer par l'AEQS que $v(CH_4) = k_2\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}\,[CH_3CHO]^{3/2}$.

Q-3) Exprimer l'énergie d'activation apparente. Application : $E_{a1} = 318\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{a2} = 40\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{a4} \approx 0$.

EXERCICE 13 Autocatalyse

On modélise une réaction autocatalysée par $A + B \longrightarrow 2\,B$, de vitesse $v = k[A][B]$, avec $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = b \ll a$.

Q-1) Exprimer v en fonction de l'avancement volumique x et montrer qu'elle est maximale pour $x_m = \frac{a-b}{2}$.

Q-2) Établir $\ln\frac{a(b+x)}{b(a-x)} = k(a+b)\,t$. Décrire l'allure de $x(t)$.

VIII Classiques des concours

EXERCICE 14 Mécanisme d'Ogg de la décomposition de N_2O_5

La décomposition $2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$ est expérimentalement d'ordre 1 (CI1). On propose : (1) $N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3$; (-1) $NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_{-1}} N_2O_5$; (2) $NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO + O_2 + NO_2$; (3) $NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2$.

Q-1) Identifier les intermédiaires. Le mécanisme est-il en séquence ouverte ou fermée ? Retrouver le bilan.

Q-2) Appliquer l'AEQS aux intermédiaires et montrer que $[NO_3] = \dfrac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1}+2k_2)[NO_2]}$.

Q-3) En déduire $-\dfrac{d[N_2O_5]}{dt} = k_{exp}[N_2O_5]$ avec $k_{exp} = \dfrac{2k_1k_2}{k_{-1}+2k_2}$.

Q-4) Que devient k_{exp} si $k_2 \ll k_{-1}$? Interpréter et exprimer l'énergie d'activation apparente.

Q-5) Tracer l'allure du profil réactionnel des actes (1) et (2) dans ce cas.

EXERCICE 15 Décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions iodure

L'eau oxygénée se décompose lentement : $2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$. Les ions iodure la catalysent selon : (1) $H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} IO^- + H_2O$ (lent) ; (2) $IO^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_2} I^- + H_2O + O_2$ (rapide).

Q-1) Vérifier que le mécanisme rend compte du bilan. Identifier le catalyseur et l'intermédiaire.

Q-2) Appliquer l'AEQS à IO^- et montrer que $v_f(O_2) = k_1[H_2O_2][I^-]$. En déduire la vitesse de disparition de H_2O_2.

Q-3) Justifier que l'on observe un ordre 1 par rapport à H_2O_2, de constante apparente $k_{app} = 2k_1[I^-]_0$.

Q-4) À $25\,°C$, on mélange $V = 50\,mL$ de solution avec $[H_2O_2]_0 = [I^-]_0 = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$ et l'on recueille le dioxygène ($V_m = 24{,}5\,L\cdot mol^{-1}$) :

t (s)	0	100	200	300	500	700	1000
V_{O_2} (mL)	0	13,1	23,4	31,4	42,8	49,8	55,7

Calculer le volume final V_∞. Montrer que $\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - V} = k_{app}t$, le vérifier et déterminer k_{app} puis k_1.

Q-5) Sans catalyseur, $E_a \approx 75\,kJ\cdot mol^{-1}$; avec les ions iodure, $E_a \approx 56\,kJ\cdot mol^{-1}$. Estimer le facteur d'accélération à $25\,°C$ (facteurs préexponentiels supposés égaux).