LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

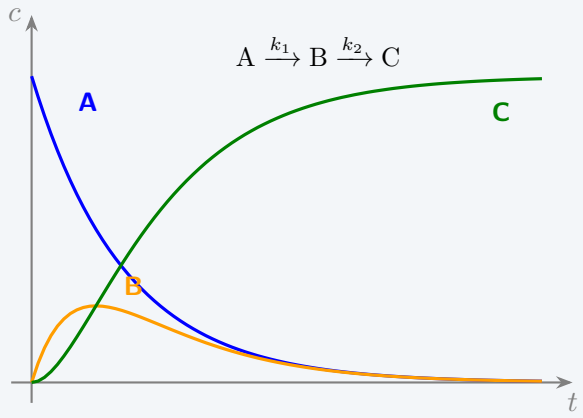
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Une équation de réaction n'est qu'un **bilan** : à l'échelle moléculaire, la transformation suit un **mécanisme**, suite d'actes élémentaires qui, eux seuls, obéissent à la loi de Van't Hoff (ordres = coefficients stœchiométriques). Pour en déduire la loi de vitesse, on applique l'**AEQS** aux intermédiaires très réactifs, ou l'on repère une **étape cinétiquement déterminante** précédée de pré-équilibres rapides. On compare enfin la loi obtenue à la loi expérimentale : un mécanisme n'est jamais démontré, il est seulement *compatible* avec l'expérience.

I Processus élémentaires

Définition — Acte élémentaire, mécanisme, intermédiaire R

- **Acte (processus) élémentaire** : réaction qui se déroule à l'échelle moléculaire **en une seule étape**, exactement telle qu'elle est écrite.
- **Mécanisme réactionnel** : ensemble des actes élémentaires dont la combinaison donne l'équation bilan.
- **Intermédiaire réactionnel** (IR, centre actif) : espèce formée puis consommée au cours du mécanisme, absente du bilan (radicaux, carbocations…) ; réelle, très réactive, de courte durée de vie, parfois détectable.
- **Molécularité** : nombre d'entités réactives de l'acte : 1 (monomoléculaire, $\mathrm{A} \longrightarrow$), 2 (bimoléculaire, $2\,\mathrm{A} \longrightarrow$, $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow$), exceptionnellement 3 (trimoléculaire).

Loi de Van't Hoff R

Un acte élémentaire admet un ordre ; chaque ordre partiel est égal au coefficient stœchiométrique du réactif et l'ordre global à la molécularité :

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

✗ Attention, erreurs fréquentes

- La **réciproque est fausse** : $\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HI}$ suit $v = k[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$ sans être élémentaire.
- Un acte élémentaire s'écrit avec les coefficients **les plus petits possibles** et une seule flèche : on ne le multiplie pas par 2.
- **Principe de moindre modification de structure** : un acte élémentaire ne rompt ou ne forme qu'une liaison (rarement deux, simultanément) ; une équation qui réorganise beaucoup de liaisons n'est pas élémentaire.

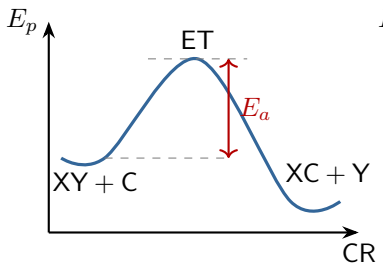
Chocs efficaces (interprétation qualitative) R

Un acte bimoléculaire exige une **rencontre** (fréquence $\propto$ produit des concentrations) et un choc **efficace** : énergie $\geq E_a$ et orientation favorable. La fraction de chocs efficaces, $\sim \mathrm{e}^{-E_a/RT}$, croît

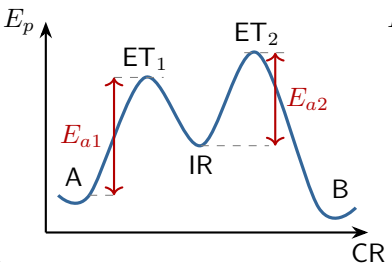
très vite avec T (loi d'Arrhenius).

Définition — Profil réactionnel R

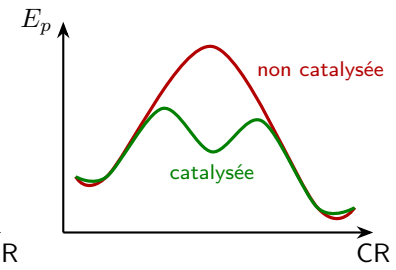
E_p du système en fonction de la **coordonnée de réaction** CR (chemin microscopique le plus favorable ; ce n'est pas ξ). Maximum : **état de transition** (complexe activé ET, fugace, non isolable) ; la barrière est l'énergie d'activation. Minimum local entre deux ET : **intermédiaire réactionnel**.



Acte élémentaire



Deux étapes : A ⟶ IR ⟶ B



Catalyse : E_a abaissée

II Réactions successives et AEQS

Deux actes d'ordre 1 successifs $\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$, avec $[\mathrm{A}]_0 = a_0$, $[\mathrm{B}]_0 = [\mathrm{C}]_0 = 0$:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k_1[\mathrm{A}] \qquad \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] \qquad \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{B}] \qquad [\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}] = a_0$$

Solution exacte ($k_1 \neq k_2$) D

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

$[\mathrm{C}] = a_0 - [\mathrm{A}] - [\mathrm{B}]$ démarre à tangente horizontale (induction). Si $k_2 \ll k_1$, B s'accumule ; si $k_2 \gg k_1$, $[\mathrm{B}]$ reste faible et quasi constante.

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

Un intermédiaire I **très réactif** (il disparaît beaucoup plus vite qu'il ne se forme) garde, après une brève période d'induction, une concentration **faible** et quasi constante devant celles des autres espèces :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}]}{\mathrm{d}t} \approx 0 \iff v_{\text{formation}}(\mathrm{I}) \approx v_{\text{disparition}}(\mathrm{I})$$

Pour $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C}$ avec $k_2 \gg k_1$: $[\mathrm{B}] \approx \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}] \ll [\mathrm{A}]$ et $v_f(\mathrm{C}) = k_2[\mathrm{B}] \approx k_1[\mathrm{A}]$: la première étape, lente, impose la vitesse.

III Mécanismes en séquence ouverte (par stades)

Définition — Séquence ouverte R

Les actes élémentaires se succèdent ; un intermédiaire, formé dans une étape, est consommé dans une étape ultérieure **sans être régénéré**.

Étape cinétiquement déterminante, pré-équilibre rapide R M

- **ECD** : une étape beaucoup plus **lente** que les autres impose sa vitesse à l'ensemble ($v = v_{\text{ECD}}$ au coefficient près). Les étapes rapides qui la suivent n'interviennent pas dans la loi de vitesse.
- **Pré-équilibre rapide** : un acte réversible rapide $\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I}$ précédant l'ECD $\mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$ est considéré réalisé à chaque instant, $k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{I}]$:

$$v = k_2[\mathrm{I}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad E_{a,\text{app}} = E_{a1} + E_{a2} - E_{a,-1}$$

Plus généralement, si $k_{\text{app}} = \prod_i k_i^{a_i}$, alors $E_{a,\text{app}} = \sum_i a_i E_{a,i}$ (qui peut être négative).

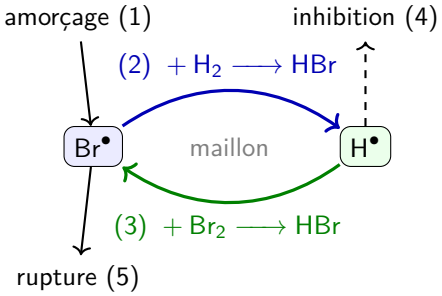
Bilan et loi expérimentale	Mécanisme	Loi déduite
$2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}$ $v = k[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}]$, k diminue si T augmente	(1) $2\,\mathrm{NO} \rightleftharpoons \mathrm{N_2O_2}$ (rapide) (2) $\mathrm{N_2O_2} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}$ (lent)	$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}]$ $E_{a,\text{app}} < 0$ possible
$(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{CBr} + \mathrm{HO^-} \longrightarrow (\mathrm{CH_3})_3\mathrm{COH} + \mathrm{Br^-}$ $v = k[(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{CBr}]$	(1) $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{CBr} \longrightarrow (\mathrm{CH_3})_3\mathrm{C^+} + \mathrm{Br^-}$ (lent) (2) $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{C^+} + \mathrm{HO^-} \longrightarrow (\mathrm{CH_3})_3\mathrm{COH}$ (rapide)	$v = k_1[(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{CBr}]$: ordre 0 par rapport à $\mathrm{HO^-}$ ($\mathrm{S_N1}$)

IV Mécanismes en séquence fermée (en chaîne)

Définition — Réaction en chaîne R

Certains intermédiaires, les **centres actifs** (souvent des radicaux), disparus dans une étape, **réapparaissent** dans une étape ultérieure : une boucle d'étapes se reproduit un grand nombre de fois.

- **Amorçage** (initiation, souvent lente) : création des centres actifs à partir des réactifs (rupture homolytique thermique ou photochimique).
- **Propagation** : réactions entre centres actifs et réactifs, qui donnent les produits et régénèrent les centres actifs ; le **maillon** est l'ensemble des étapes de propagation, dont la somme donne le bilan.
- **Rupture** (terminaison) : recombinaison des centres actifs ; éventuellement **inhibition** (un produit consomme un centre actif).
- Chaîne **linéaire (droite)** : un centre actif en donne un seul (AEQS valable) ; chaîne **ramifiée** : un centre actif en donne plusieurs (AEQS non valable, explosion possible : H_2/O_2).



Synthèse de HBr (Bodenstein) :

(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) $2\,Br^\bullet \xrightarrow{k_5} Br_2$
Maillon (2)+(3) : $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr$.

☞ Méthode — Loi de vitesse de la synthèse de HBr par l'AEQS M

- AEQS ($H^\bullet$) : $k_2[Br^\bullet][H_2] - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] = 0$.
- AEQS ($Br^\bullet$) : $2k_1[Br_2] - k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] + k_4[H^\bullet][HBr] - 2k_5[Br^\bullet]^2 = 0$.
- Somme : $k_1[Br_2] = k_5[Br^\bullet]^2$ (vitesse d'amorçage = vitesse de rupture), d'où $[Br^\bullet] = \sqrt{k_1/k_5}\,[Br_2]^{1/2}$.
- $v_f(HBr) = k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] = 2k_3[H^\bullet][Br_2]$, soit

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

Pas d'ordre ; ordre initial $\frac{3}{2}$: on retrouve la loi expérimentale.

V Catalyse

Définition — Catalyseur R

Espèce qui accélère une réaction sans figurer dans son bilan : dans le mécanisme, elle est **consommée puis régénérée**. Elle ouvre un chemin réactionnel d'énergie d'activation plus faible (étapes élémentaires plus rapides), sans modifier ni l'état final ni la constante d'équilibre. Catalyse **homogène** (même phase), **hétérogène** (catalyseur solide, réactifs adsorbés : pot catalytique Pt/Pd/Rh, fer de la synthèse de NH_3),

enzymatique (très efficace et sélective).

Remarque

Exemple homogène : dismutation de H_2O_2 catalysée par Fe^{3+} : $2\,Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + O_2 + 2\,H^+$ puis $2\,Fe^{2+} + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$, bilan $2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$. Catalyse enzymatique (Michaelis-Menten, AEQS sur ES) : $v = \dfrac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$, linéarisée par $\dfrac{1}{v} = \dfrac{1}{v_{\max}} + \dfrac{K_M}{v_{\max}}\dfrac{1}{[S]}$ (Lineweaver-Burk). **Autocatalyse** : un produit catalyse sa propre formation (Mn^{2+} dans la réduction de MnO_4^-) ; courbe $x(t)$ en S.

Ordres de grandeur

- Durée de vie d'un intermédiaire réactionnel (radical, carbocation) : de la nanoseconde à la milliseconde ; concentrations très faibles devant celles des réactifs.
- Réactions entre radicaux ou entre ions de signes opposés : $E_a \approx 0$, limitées par la diffusion ($k \sim 10^{10}\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$).
- Un atome de chlore peut détruire $\sim 10^5$ molécules d'ozone stratosphérique avant d'être piégé (chaîne).

VI Méthodes et pièges

☞ Méthode — Établir la loi de vitesse d'un mécanisme M

1. Vérifier que la combinaison des étapes redonne le bilan ; repérer intermédiaires et catalyseurs.
2. Écrire la vitesse comme vitesse de formation d'un **produit** (ou de disparition d'un réactif) n'apparaissant que dans peu d'étapes, avec la loi de Van't Hoff pour chaque acte.
3. Éliminer les concentrations des intermédiaires : AEQS ($\dfrac{d[I]}{dt} = 0$; pour une chaîne, sommer les AEQS des centres actifs) ou ECD + pré-équilibre ($K = k_1/k_{-1}$).
4. Comparer à la loi expérimentale (ordres, $E_{a,\mathrm{app}}$) ; discuter les cas limites (ordre initial, ordres apparents).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Appliquer Van't Hoff à l'**équation bilan** : faux, sauf si l'on sait que la réaction est un acte élémentaire.
- L'AEQS ne s'applique qu'aux **intermédiaires** très réactifs, jamais aux réactifs ou aux produits ; elle n'est pas valable pendant la période d'induction ni pour une chaîne ramifiée.
- Ne pas confondre catalyseur (réactif d'une étape, régénéré ensuite) et intermédiaire (produit d'une étape, consommé ensuite).
- Dans une étape $2\,Br^\bullet \longrightarrow Br_2$, la vitesse de disparition de $Br^\bullet$ vaut $2k_5[Br^\bullet]^2$: ne pas oublier le facteur 2.
- Un catalyseur accélère d'autant les sens direct et inverse : il ne déplace pas un équilibre.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais reconnaître un acte élémentaire, donner sa molécularité et sa loi de vitesse (Van't Hoff).
- ☐ Je sais tracer et commenter un profil réactionnel (ET, IR, E_a, effet d'un catalyseur).
- ☐ Je sais résoudre le système $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C}$ et interpréter les deux cas limites.
- ☐ Je sais énoncer l'AEQS, ses conditions d'application, et l'utiliser.
- ☐ Je sais exploiter une ECD et un pré-équilibre rapide ; calculer $E_{a,\mathrm{app}}$.
- ☐ Je sais identifier amorçage, propagation, rupture d'une chaîne et en déduire la loi de vitesse.
- ☐ Je sais distinguer catalyseur et intermédiaire et décrire les types de catalyse.