

Chapitre 3

Cinétique des réactions complexes

Dans ce chapitre, nous montrons comment la connaissance du mécanisme réactionnel, c'est-à-dire de l'enchaînement des différents actes élémentaires conduisant des réactifs introduits aux produits de la transformation, permet d'obtenir l'expression des vitesses d'apparition des produits et de disparition des réactifs.

Nous présentons quelques exemples de mécanismes réactionnels et nous développons les calculs dans des situations où ceux-ci ne posent pas trop de difficulté technique. Nous introduisons les approximations de calcul usuelles : « l'approximation de l'état stationnaire » et « l'approximation du pré-équilibre rapidement établi ».

Il est clair qu'aujourd'hui, les méthodes numériques de résolution des équations différentielles permettent de s'affranchir de ces approximations.

Sommaire

3.1 Grands types de mécanismes réactionnels	1
3.1.1 Mécanismes à séquence ouverte	1
3.1.2 Mécanismes à séquence fermée	2
3.2 Approximation de l'étape cinétiquement déterminante	3
3.2.1 Principe	3
3.2.2 Mise en œuvre sur un exemple simple	3
3.2.3 Mise en œuvre dans un cas un peu plus complexe	3
3.3 Approximation du pré-équilibre établi	4
3.3.1 Préliminaire : étude numérique d'un exemple de mécanisme à séquence ouverte	5
3.3.2 Approximation du pré-équilibre établi	8
3.4 Approximation de l'état (quasi) stationnaire	9
3.4.1 Étude numérique d'un exemple de mécanisme à séquence ouverte	10
3.4.2 Approximation de l'état (quasi) stationnaire	13
3.4.3 Mise en œuvre dans le cas d'un mécanisme à séquence ouverte	13
3.4.4 Mise en œuvre dans le cas d'un mécanisme à séquence fermée	14



FIGURE 3.1 – Max BODENSTEIN [1871 – 1942] et la chaîne en or qui l'aurait inspiré

3.1 Grands types de mécanismes réactionnels

Nous étudions dans ce chapitre des systèmes où l'évolution microscopique de la transformation ne peut se réduire à un seul acte élémentaire. Cela se produit quand, notamment, les ordres partiels sont différents des nombres stœchiométriques ou quand il n'y a pas d'ordre total pour la réaction. Si la vitesse d'apparition d'un produit n'est pas égale à la vitesse de disparition d'un réactif (aux nombres stœchiométriques près), c'est aussi le cas.

La formation des produits finaux à partir des constituants apportés – qu'on appelle parfois les **réactants** – met alors en jeu l'intervention d'un ou plusieurs intermédiaires réactionnels plus ou moins stables, en quantités plus ou moins importantes. En fonction des caractéristiques des réactions qui forment et détruisent ces intermédiaires, nous distinguons deux grands types de mécanismes réactionnels :

- les mécanismes à « séquence ouverte », encore appelés mécanismes par stades ;
- les mécanismes à « séquence fermée », encore appelés mécanismes en chaîne.

3.1.1 Mécanismes à séquence ouverte

Dans un tel mécanisme, les intermédiaires réactionnels sont produits et consommés par des processus successifs, avec consommation progressive des réactifs apportés. Certaines des étapes peuvent se dérouler dans les deux sens. Voici figure 3.2 un schéma possible d'un tel mécanisme.

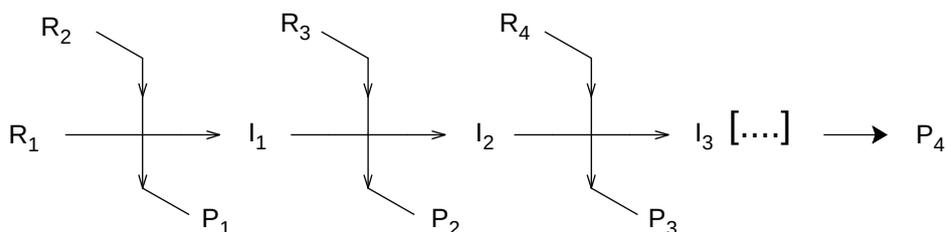


FIGURE 3.2 – Représentation schématique d'un mécanisme à séquence ouverte

Tant que le nombre d'intermédiaires réactionnels n'est pas trop élevé (un ou deux...), ces mécanismes ne sont pas trop compliqués à étudier. Évidemment, il en est tout autre dans le cas d'une polymérisation où le nombre de stades peut dépasser le million !

L'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane en milieu eau-propanone est un bon exemple de transformation dont on peut modéliser le mécanisme par une suite de trois étapes successives, comme nous l'indique le cours de chimie organique :

- ionisation du chloroalcane assistée par le solvant, avec formation d'un ion carbénium $t\text{Bu}^+$ et d'un ion chlorure, solvatés ;
- addition nucléophile de l'eau sur le cation carbénium, avec formation d'un ion alkyloxonium $t\text{Bu}-\text{OH}_2^+$;
- déprotonation de ce dernier par l'eau pour donner un ion hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ et l'alcool $t\text{Bu}-\text{OH}$.

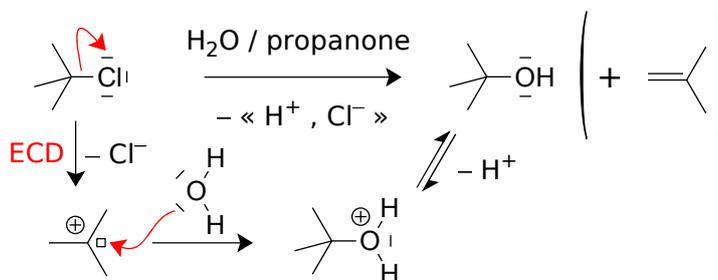


FIGURE 3.3 – Solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane

Bien entendu, ce mécanisme (de type S_N1) est schématique et la troisième étape est sans doute plus ou moins concertée avec celle qui la précède. Par ailleurs, la transformation ne se limite pas à la formation de l'alcool et on observe aussi l'apparition d'un alcène, le 2-méthylpropène, issu de la déprotonation de l'intermédiaire cationique.

3.1.2 Mécanismes à séquence fermée

Dans une réaction dont le mécanisme est à séquence fermée (une réaction en chaîne, dans la terminologie classique), les intermédiaires réactionnels sont régénérés au cours du processus, conjointement à la formation des produits finaux et à la consommation des réactifs apportés, ce qui permet à la transformation de se poursuivre. Bien évidemment, ces intermédiaires sont initialement obtenus par un processus différent que l'on appelle « amorçage ». Ils peuvent aussi disparaître par des processus particuliers, sans formation des produits attendus, par un processus que l'on appelle « terminaison » et, parfois encore, « rupture de chaîne ».

Le processus de régénération des intermédiaires réactionnels, avec formation des produits finaux et consommation des réactifs apportés constitue ce que l'on appelle communément la « boucle de propagation ».

Le schéma simplifié de la figure 3.4 représente assez bien l'évolution du système. Dans celui-ci, Am_1 et Am_2 représentent des amorceurs, précurseurs des premiers intermédiaires et T représente le(s) produit(s) du processus de terminaison.

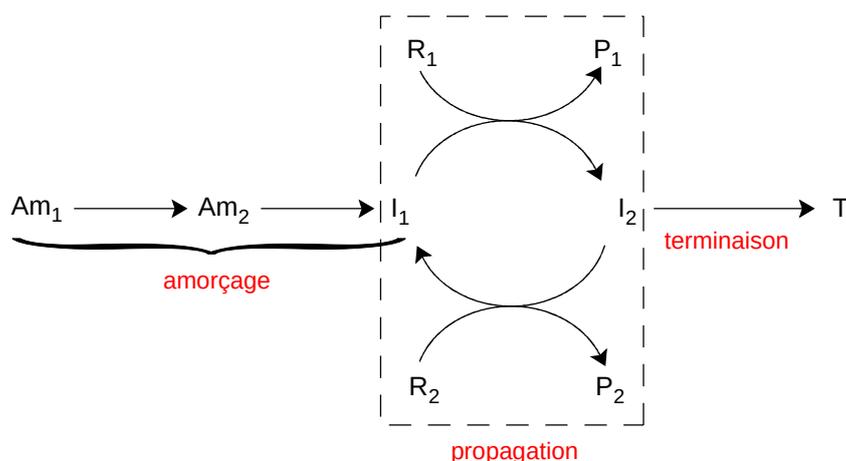


FIGURE 3.4 – Représentation schématique d'un mécanisme à séquence fermée

D'autres processus peuvent intervenir dans certains cas :

- une « inhibition » est observée lorsqu'un des intermédiaires réactionnels réagit avec un réactif spectateur ou un produit de la transformation, ce qui diminue sa concentration et, par conséquent, la vitesse globale de formation des produits attendus ;
- un « transfert » intervient lorsqu'un intermédiaire réactionnel, formé dans un processus qui ne permet pas la propagation (la formation des produits attendus) réagit avec un constituant du milieu pour conduire à un nouvel intermédiaire qui, lui, participe à la propagation. Par exemple, le passage de Am_2 à I_1 peut être considéré comme une étape de transfert.

Par ailleurs, les spécialistes de cinétique chimique distinguent deux types de mécanismes à séquence fermée :

- les séquences linéaires où un intermédiaire conduit à la formation d'un seul intermédiaire ;
- les séquences ramifiées où un intermédiaire donne lieu à la formation de plusieurs intermédiaires ; de tels mécanismes conduisent en général à des transformations particulièrement rapides et, souvent, explosives.

Dès que le nombre d'étapes dans le mécanisme devient important, il est extrêmement difficile d'obtenir des expressions analytiques des concentrations de tous les constituants du système et, souvent, seule une résolution numérique conduit aux valeurs de ces quantités. C'est pourquoi nous privilégions l'étude des méthodes d'approximation permettant une analyse simplifiée des évolutions de ces systèmes. Nous nous limitons à deux méthodes :

- l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, que l'on peut mettre en œuvre dans le cas de mécanismes à séquence ouverte comme fermée ;
- l'approximation dite « du pré-équilibre établi », plutôt mise en œuvre dans le cas des mécanismes à séquence ouverte où les premières étapes admettent des réactions inverses ;
- l'approximation dite « de l'état quasi stationnaire » – magnifique pléonasme – introduite par Max BODENSTEIN en 1913 et qui peut s'appliquer (si ses conditions de validité sont remplies) aussi bien aux mécanismes à séquence ouverte ou fermée.

Ces approximations sont issues de l'analyse cinétique des systèmes où se déroulent deux réactions consécutives et nous allons les mettre en évidence dans le cas du mécanisme déjà étudié au chapitre précédent, représenté par les deux actes élémentaires suivants, pouvant le cas échéant adopter des réactions inverses :

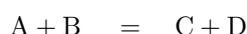
- formation d'un intermédiaire réactionnel I à partir des réactifs apportés A et B selon un acte élémentaire de constante de vitesse k_1 (il peut exister un acte inverse de constante de vitesse k_{-1}) ;
- consommation de cet intermédiaire par un acte élémentaire de constante de vitesse k_2 , conduisant pour simplifier à un seul produit noté P (il peut exister un acte inverse de constante de vitesse k_{-2})

Une fois les idées de base énoncées, nous nous intéresserons à des mécanismes plus complexes.

3.2 Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

3.2.1 Principe

Considérons la transformation qui, à partir des réactifs apportés A et B, conduit à la formation des produits C et D selon la réaction globale d'équation :



et dont le mécanisme fait apparaître plusieurs étapes successives mettant en jeu la formation et la consommation de plusieurs intermédiaires réactionnels A_i formés et consommés les uns après les autres (mécanisme à séquence ouverte).

Si l'un des actes élémentaires est nettement plus lent que les autres (c'est souvent le plus difficile, c'est-à-dire celui pour lequel la constante de vitesse est la plus faible), c'est sa vitesse qui va imposer la vitesse globale du processus, donc par exemple, la vitesse d'apparition des produits finaux.

Ce phénomène a déjà été observé au chapitre précédent, dans le cas de deux actes élémentaires successifs :

- si c'est la réaction de formation de l'intermédiaire réactionnel qui est la plus difficile, hormis pendant une courte période d'induction et juste avant la fin de la transformation, nous avons vu que tout se passait comme si la formation des produits finaux était gérée par une seule réaction ayant la vitesse de la première étape ;
- Inversement, si la réaction de formation de l'intermédiaire est plus facile que sa disparition, celui-ci s'accumule dans le milieu et, au bout d'une courte période d'induction, correspondant pratiquement à la disparition du réactif apporté limitant en cet intermédiaire, tout se passe comme si la vitesse de formation des produits finaux était égale à la vitesse de la seconde étape, de disparition de l'intermédiaire au profit d'iceux.

3.2.2 Mise en œuvre sur un exemple simple

Pour l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane déjà évoquée, une étude simplifiée consiste à considérer que l'étape cinétiquement déterminante (ECD sur la figure 3.3 page numérotée 1) est la formation de l'ion carbénium. La vitesse d'apparition du produit (l'alcool) est alors la vitesse de formation du cation, identique à la vitesse de disparition du réactif apporté, ce qui donne très rapidement :

$$v_{\text{tBuOH}} = k_1 [\text{tBuCl}]$$

expression conforme aux résultats expérimentaux si le milieu réactionnel ne contient pas d'ions chlorure en forte quantité, ce qui est en général le cas, et qui montre, toujours conformément aux résultats expérimentaux, que la vitesse de disparition du composé chloré ne dépend ni de la concentration en nucléophile ni de sa nature.

3.2.3 Mise en œuvre dans un cas un peu plus complexe

Il est possible de généraliser cette observation à des mécanismes plus complexes, où les intermédiaires sont plus nombreux et se forment par des réactions directes éventuellement compensées partiellement par des réactions inverses. Il en est par exemple ainsi de l'halogénéation des cétones en position α du groupe carbonyle, en régime de catalyse acide ou basique spécifique (seuls les ions hydrogène et/ou les ions hydroxyde catalysent la transformation, en l'absence de tout couple acidobasique). Voici figure 3.5 le bilan de la transformation, avec un mécanisme schématique qui rend assez bien compte des résultats

expérimentaux en milieu acide. Les flèches doubles indiquent *a priori* des actes élémentaires opposés, les flèches simples des actes élémentaires n'ayant pas d'acte opposé. Certaines espèces ont deux noms... car elles peuvent dériver aussi bien de la cétone AH que de l'énol EH, isomère de fonction d'icelle.

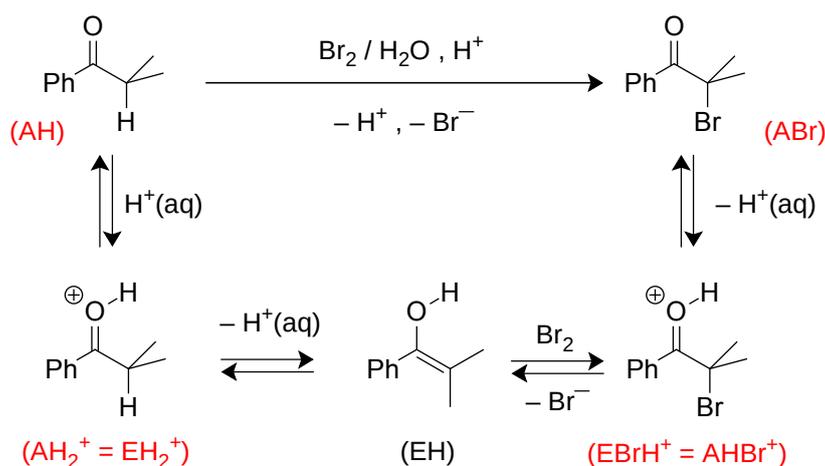


FIGURE 3.5 – Halogénéation des cétones en position α du groupe carbonyle

L'expérience montre qu'en présence d'un grand excès d'ions hydrogène, la vitesse d'apparition du produit halogéné se met sous la forme :

$$r = k_{app}(T, pH) \cdot [AH]$$

et que la constante de vitesse k_{app} – qui dépend de la température et de l'acidité du milieu – est en revanche indépendante de la concentration et de la nature du dihalogène utilisé.

Si une des étapes du mécanisme est cinétiquement déterminante, ce n'est bien entendu pas la réaction d'addition du dihalogène sur l'énol intermédiaire, pas plus que les réactions de transfert de protons entre les molécules et le solvant. En revanche, l'étape de formation de l'énol par déprotonation de la cétone protonée est difficile, car il faut rompre une liaison C–H, en l'absence de toute activation.

Si nous admettons que c'est cet acte qui est déterminant, la vitesse de la formation du produit final a pour expression :

$$r = k_2(T) \cdot [EH_2^+]$$

En supposant (voir section suivante) que l'équilibre de protonation de la cétone est établi en permanence – hypothèse confortée par de nombreux résultats expérimentaux et liée à l'existence de liaisons hydrogène qui augmentent considérablement la vitesse de ces transferts –, la concentration de l'intermédiaire EH_2^+ est liée à celle de la cétone par la condition d'équilibre établi :

$$K_a = \frac{[EH_2^+]}{[AH]h}$$

en notant comme souvent $h = [H^+(aq)]/c^\circ$ et nous en déduisons l'expression de la vitesse d'apparition du produit halogéné sous la forme :

$$r = K_a k_2(T) h \cdot [AH]$$

expression tout à fait compatible avec le résultat expérimental. Il reste à vérifier si la variation linéaire avec h de la constante de vitesse apparente est bien conforme à l'expérience, ce qui a été fait. D'ailleurs, une simulation conforterait l'intuition qualitative que nous avons eue du résultat.

Nous retiendrons le résultat :

Si, dans un mécanisme complexe à séquence ouverte, l'une des étapes est nettement plus lente (en général, plus difficile) que toutes les autres, elle impose sa vitesse à l'ensemble du processus.

3.3 Approximation du pré-équilibre établi

À partir d'un exemple, la formation des oximes, nous mettons en place une seconde approximation permettant d'obtenir rapidement et sans trop de calculs les expressions des vitesses de réaction dans le cas, essentiellement, de mécanismes à séquence ouverte.

3.3.1 Préliminaire : étude numérique d'un exemple de mécanisme à séquence ouverte

Considérons la transformation chimique où un composé carbonylé réagit avec l'hydroxylamine pour donner une oxime, selon le schéma de la figure 3.6.

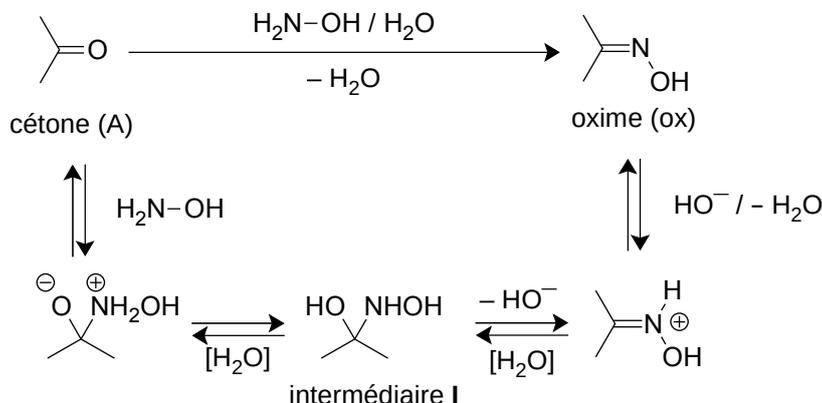


FIGURE 3.6 – Oximation de la propanone : bilan et mécanisme schématisé

Dans certaines étapes, l'intervention – complexe – du solvant est signalée par la notation $[\text{H}_2\text{O}]$...

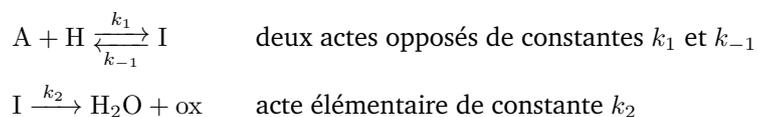
NOTE – Expérimentalement les choses sont un peu plus complexes : l'hydroxylamine n'est disponible commercialement que sous forme du chlorure d'hydroxylammonium, solide ionique contenant l'acide conjugué d'icelle. Il faut donc opérer en présence de ce composé et d'une quantité stœchiométrique de base suffisamment forte pour déprotoner l'ion hydroxylammonium.

En milieu neutre, à basse température, un suivi de la transformation par spectroscopie infrarouge fait apparaître la disparition progressive de la bande d'absorption de la double liaison $\text{C}=\text{O}$, ce qui marque la disparition de la cétone, mais l'apparition de la bande d'adsorption de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ de l'oxime ne se produit que lorsque la précédente a totalement disparu. Par conséquent, la vitesse d'apparition de l'oxime est totalement découplée de celle de disparition de la cétone, ce qui montre que le mécanisme fait bien apparaître au moins un intermédiaire réactionnel qui s'accumule dans le milieu.

Compte tenu de considérations théoriques sur les vitesses relatives de certains actes (les transferts de protons sont rapides), nous allons simplifier ce mécanisme (lui-même schématisé...) en écrivant que la transformation se résume à deux actes successifs :

- la formation d'un unique intermédiaire **I** d'addition de l'hydroxylamine – notée **H** – sur le groupe carbonyle de la cétone notée **A**;
- une réaction d'élimination d'eau conduisant de l'intermédiaire à l'oxime.

et nous adoptons le schéma cinétique suivant, en première approximation :



La formation de l'intermédiaire doit être nettement plus facile que sa disparition, ce qui indique que k_2 doit être petit devant k_1 . Pour simplifier, nous admettons que la seconde étape du mécanisme n'admet pas de réaction inverse ($k_{-2} \ll k_2$) puisque la transformation est pratiquement totale dans les conditions opératoires de l'expérience.

Il est possible de simuler l'évolution temporelle de la transformation à l'aide de l'excellent logiciel NumCiné développé par Jean-Marie BIANSON. Notons pour la suite respectivement h , a , i et x les concentrations instantanées de l'hydroxylamine, de la cétone, de l'intermédiaire et de l'oxime. La concentration en eau est supposée constante et n'intervient pas dans les calculs cinétiques. Tous les actes sont supposés élémentaires, par souci de simplification.

Les paramètres cinétiques sont les suivants, choisis arbitrairement tout en étant assez réalistes en termes d'ordres de grandeur relatifs :

- excès important d'hydroxylamine dans l'état initial : $h_0 = 20 \times a_0 = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$, ce qui permet de considérer pratiquement constante la concentration de ce réactif (il y a dégénérescence de l'ordre de l'étape (1), qui passe de deux à un – ce qui permet de réaliser le calcul à la main...)

— $k_1 = 10 \text{ ua}$; $k_{-1} = 1,0 \text{ ua}$; $k_2 = 0,1 \text{ ua}$, de sorte que $K_1^\circ = k_1/k_{-1}c^\circ = 10$

Le résultat de la simulation est présenté figure 3.7. Dans l'encadré figure un « zoom » sur le début de l'évolution.

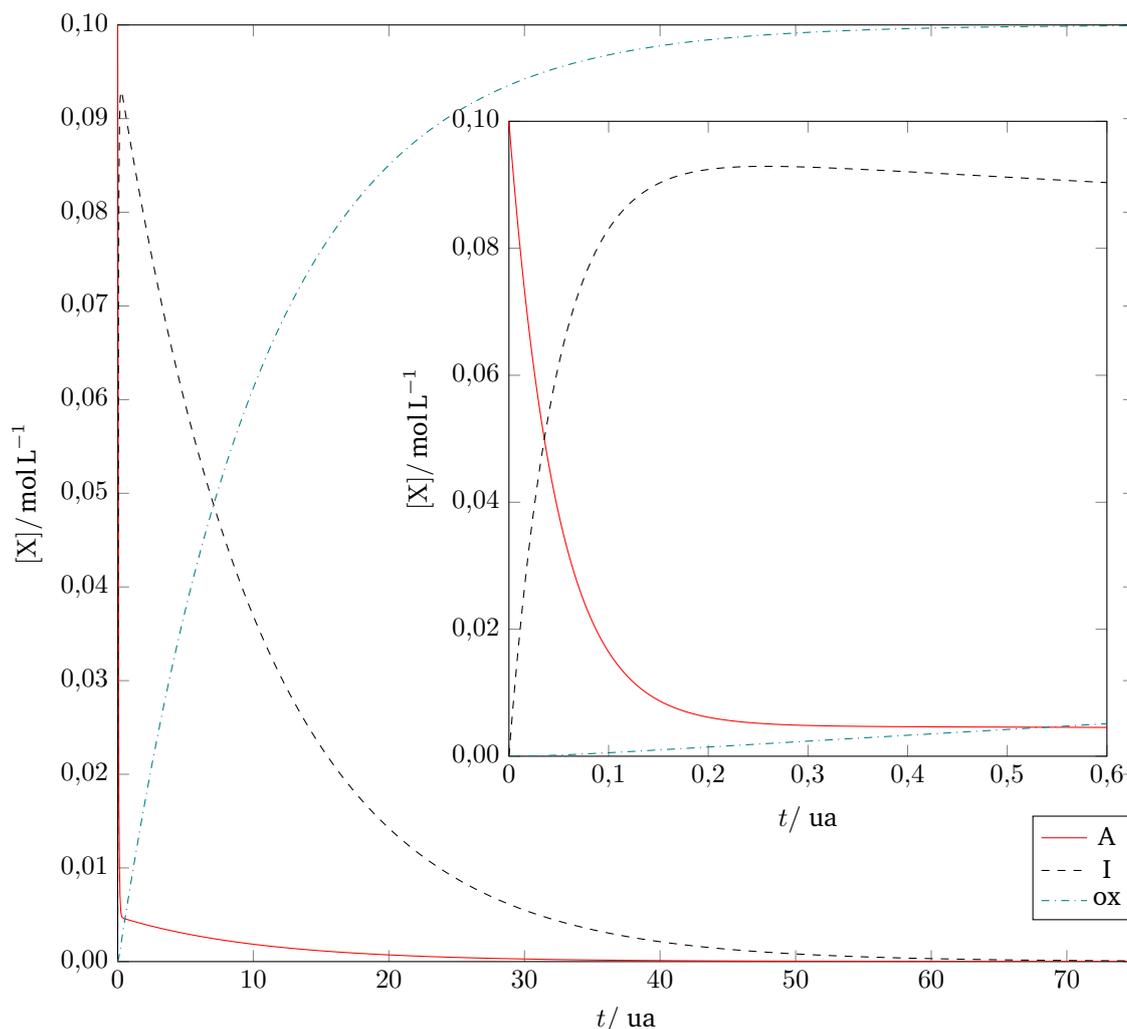


FIGURE 3.7 – Variations temporelles des concentrations des espèces lors de l'oximation d'une cétone

Ces courbes font bien apparaître les deux régimes observés expérimentalement :

- au début de l'évolution ($t < 1 \text{ ua}$, zoom sur la figure), la concentration en oxime est très faible devant celles de l'intermédiaire réactionnel et de la cétone introduite dans le milieu. Tout se passe donc comme si l'hydroxylamine transformait le composé A en intermédiaire I selon un ensemble de deux réactions opposées de constantes respectives k_1 et k_{-1} ;
- ensuite, la concentration en cétone A semble pouvoir être considérée comme négligeable devant les autres concentrations et l'essentiel de la transformation consiste en l'évolution de l'intermédiaire I vers l'oxime selon un acte élémentaire de constante k_2 , la concentration en cétone devenant d'ailleurs de plus en plus faible.

Analysons plus finement ces courbes, en nous intéressant aux vitesses de formation des produits obtenus (ici v_{ox}), de disparition des réactifs apportés (ici v_A et à la vitesse globale v_I de formation de l'intermédiaire I. Notons v_1 , v_{-1} et v_2 les vitesses des différents actes élémentaires (ou assimilés). Les relations entre ces vitesses sont les suivantes :

$$v_{\text{ox}} = v_2 \quad v_A = v_1 - v_{-1} \quad v_I = v_1 - v_{-1} - v_2$$

avec, bien entendu, du fait de la conservation de la matière ($a + i + x = a_0$) : $v_A = v_I - v_{\text{ox}}$

Pour des raisons de lisibilité des courbes, ce sont les logarithmes de celles-ci dont les variations sont représentées sur les figures qui suivent.

Dans la seconde partie de l'évolution, correspondant essentiellement à la transformation de l'intermédiaire I en oxime (et eau) et qui débute quand la concentration en réactif limitant est inférieure à environ

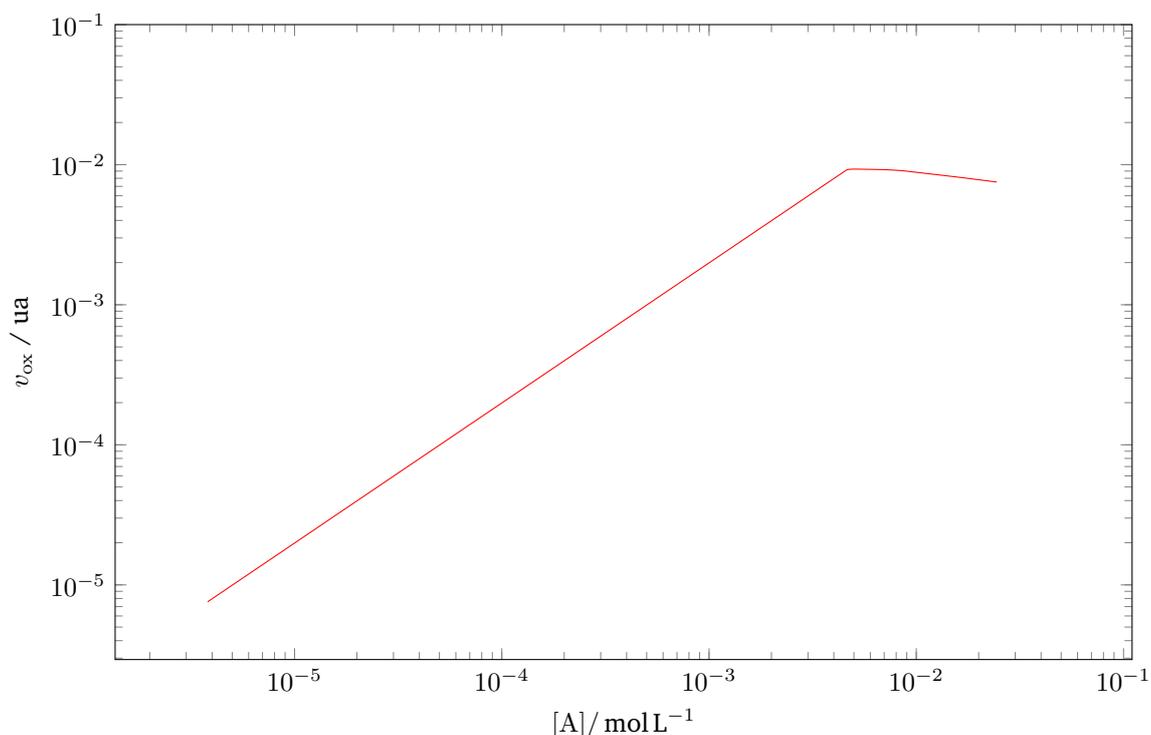


FIGURE 3.8 – Variation de la vitesse de formation de l'oxime en fonction de la concentration en réactif limitant (échelle logarithmique)

5 % de sa concentration initiale (à la « cassure » de la courbe), l'analyse numérique de la courbe tracée figure 3.8 conduit à la relation suivante :

$$\ln(v_{\text{ox}}/\text{ua}) = C^{\text{te}} + \ln(a/\text{molL}^{-1})$$

qui indique que la réaction est globalement d'ordre **un** par rapport au réactif limitant :

$$v_{\text{ox}} = k_{\text{exp}} \cdot a$$

Une analyse de la variation de k_{exp} en fonction de la concentration apportée (en grand excès) de l'hydroxylamine montrerait que k_{exp} est lui-même proportionnel à h_0 – donc à h qui lui est égal, ce qui donne, pour la vitesse de formation de l'oxime dans la seconde partie de l'évolution (la plus longue) :

$$v_{\text{ox}} = k_{\text{app}} \cdot ah$$

Traçons maintenant figure 3.9 les variations temporelles des vitesses d'apparition de l'oxime, de disparition globale de l'intermédiaire – donc de $|v_{\text{I}}|$, et de disparition du réactif limitant.

Dans la seconde partie de l'évolution, nous observons que :

- la vitesse d'apparition de l'oxime et la vitesse de disparition de A (réactif limitant) sont proportionnelles puisque la différence de leurs logarithmes est une constante ;
- les vitesses d'apparition de l'oxime et de disparition de l'intermédiaire sont pratiquement égales, ce qui conforte une simplification du mécanisme en la seule étape de transformation de I en oxime ;
- la vitesse de disparition de A est nettement plus faible que celle d'apparition de l'oxime (donc aussi de disparition de l'intermédiaire) avec environ un ordre de grandeur et demi de différence.

Comme nous avons les relations $v_{\text{A}} = v_{\text{I}} - v_{\text{ox}}$ et $v_{\text{A}} = v_{\text{I}} - v_{-1}$, nous pouvons écrire :

$$|v_{\text{I}} - v_{-1}| \ll v_{\text{ox}} \quad (3.1)$$

Durant la première période, pour laquelle on peut négliger la formation de l'oxime compte tenu de la faible valeur de sa concentration, l'évolution se réduit essentiellement à l'accumulation de l'intermédiaire réactionnel I *via* deux actes élémentaire opposés de constantes.

La durée de cette période est de l'ordre de grandeur du temps de demi établissement de l'équilibre, ici de l'ordre de $1/(k_1 + k_{-1})$ soit, puisque $k_1 = 10 k_{-1}$, de l'ordre de $1/k_1$. Elle est donc nettement plus faible que celle de la seconde période, dont l'ordre de grandeur est de $1/k_2$ soit $100 k_1$ et ne nous intéresse pas vraiment pour l'étude cinétique de la formation de l'oxime...

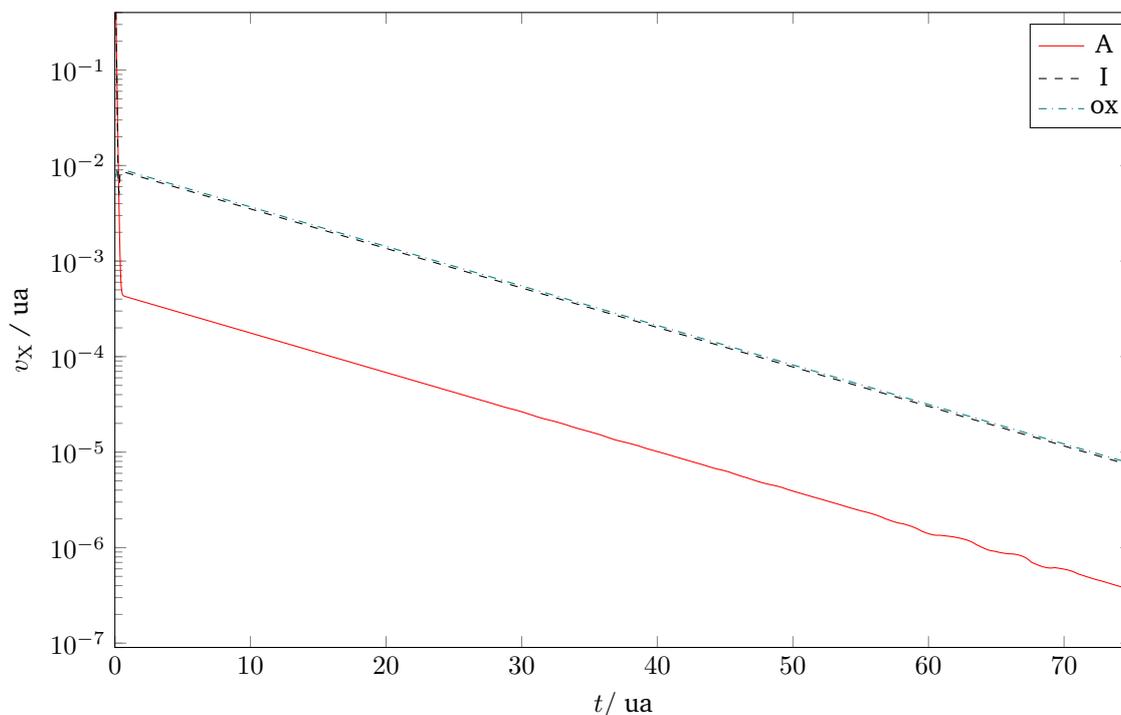


FIGURE 3.9 – Variation logarithmique des vitesses en fonction du temps

En conclusion de cette étude, nous retenons que, hormis pendant une très courte période d'induction :

- le mécanisme se simplifie en la simple transformation de l'intermédiaire réactionnel en le produit formé ;
- les vitesses d'apparition du produit formé et de disparition du réactif limitant apporté sont proportionnelles ;
- la vitesse d'apparition du produit formé est proportionnelle à la concentration en réactif limitant apporté.

Nous allons par conséquent simplifier le mécanisme en ne considérant que la seconde période et en passant à la limite des inégalités observées : c'est le principe de l'approximation que nous allons maintenant développer, dite « du pré-équilibre établi ».

3.3.2 Approximation du pré-équilibre établi

ATTENTION ! Insistons bien sur le fait que cette approximation ne concerne que la seconde partie de l'évolution de la transformation, où les espèces chimiques apportées (en tout cas le réactif limitant) ont pratiquement disparu au profit d'un intermédiaire formé, initialement, par deux actes opposés.

Reprenant l'équation (3.1), nous passons à la limite et nous écrivons :

$$v_1 - v_{-1} = 0 \quad \text{soit} \quad v_1 = v_{-1}$$

Cette relation revient donc à supposer que :

entre la faible quantité restant du réactif limitant A (et H, bien sûr) et l'intermédiaire réactionnel I, l'équilibre chimique est établi.

Une autre manière de traduire l'établissement de l'équilibre est d'utiliser la condition issue de la thermodynamique, à savoir l'égalité entre le quotient réactionnel Q_r à l'équilibre et la constante thermodynamique d'équilibre K° . C'est en général plus efficace car, si le pseudo équilibre entre les réactifs apportés et l'intermédiaire s'établit très rapidement, en l'absence de transformation de ce dernier – par exemple, dans le cas d'une réaction acidobasique en solvant protogène –, il n'est pas certain que nous disposions d'informations cinétiques sur les actes correspondants.

Ici, la condition thermodynamique d'équilibre s'écrit, en supposant le milieu suffisamment dilué pour que l'activité d'un soluté soit égale au rapport de sa concentration molaire à la concentration standard :

$$\frac{ic^\circ}{ah} = K_1^\circ$$

ce qui permet d'exprimer la concentration en intermédiaire réactionnel par la relation (où l'on suppose que $h \approx h_0$ du fait de l'excès initial d'hydroxylamine) :

$$i = K_1^\circ a \frac{h_0}{c^\circ}$$

d'où l'on tire l'expression de la vitesse d'apparition de l'oxime sous la forme :

$$v_{\text{ox}} = v_2 = \left(k_2 K_1^\circ \frac{h_0}{c^\circ} \right) \cdot a$$

expression tout à fait conforme aux résultats numériques obtenus précédemment ($v_{\text{ox}} = k_{\text{exp}} \cdot a$ ou $v_{\text{ox}} = k_{\text{app}} \cdot ah$), en posant :

$$k_{\text{exp}} = k_2 K_1^\circ \frac{h_0}{c^\circ} \quad \text{et} \quad k_{\text{app}} = \frac{k_2 K_1^\circ}{c^\circ}$$

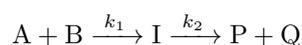
La vitesse de disparition de l'intermédiaire est égale à la vitesse d'apparition de l'oxime, ce qui ne mérite pas de développement supplémentaire.

Nous verrons dans les exercices de nombreux exemples de mise en œuvre de cette approximation, par exemple dans l'étude de la catalyse enzymatique (modèle de MICHAELIS-MENTEN).

3.4 Approximation de l'état (quasi) stationnaire

Cet approximation est utilisée par le chimiste Max BODENSTEIN dès 1913 [M BODENSTEIN, *Z. Phys. Chem.* **1913**, 85, 329] pour simplifier l'étude cinétique de réactions complexes. Il est assez difficile d'en trouver l'origine exacte même si l'histoire lui en attribue la paternité.

Elle s'applique à certains intermédiaires réactionnels **qui ne s'accumulent pas dans le milieu** : considérons par exemple le schéma très simple d'une succession de deux étapes élémentaires, la première produisant un intermédiaire I à partir de deux réactifs apportés et, la seconde consommant l'intermédiaire pour former le ou les produits finaux :



Nous avons constaté au chapitre précédent que l'intermédiaire ne s'accumulait pas si et seulement si la production de l'intermédiaire par la première étape était nettement plus difficile que sa consommation par la seconde, autrement dit si la relation $k_1 \ll k_2$ était satisfaite. Dans ces conditions, nous avons aussi noté que la quantité d'intermédiaire restait très faible devant celle des autres constituants, sauf bien entendu en tout début et en toute fin de transformation.

La conclusion de cette étude était que les deux vitesses (production et disparition de l'intermédiaire) étaient pratiquement égales, ce qui simplifie bien entendu le traitement mathématique du problème puisque, du fait de la conservation de la matière, la vitesse d'apparition du produit est alors égale à celle de disparition du réactif limitant, par exemple, ce qui donne :

$$v_P = k_1 [A] \cdot [B]$$

Dans la suite de cette section, nous allons essayer de généraliser cette simplification sur des systèmes plus complexes ; dans un premier temps, nous étudions une simulation numérique du problème pour mettre en évidence les résultats significatifs, puis nous appliquons la simplification à des transformations où le mécanisme est à séquence ouverte comme à séquence fermée.

✎ REMARQUE – Notons quand même sa formulation francophone peu orthodoxe : c'est un magnifique pléonasme ! On parle soit de « l'approximation de l'état stationnaire », soit d'un système « en état quasi stationnaire »... Les anglosaxons utilisent la formulation « steady state approximation ».

3.4.1 Étude numérique d'un exemple de mécanisme à séquence ouverte

Revenons sur la transformation déjà étudiée, faisant intervenir une substitution nucléophile sur un substrat possédant un groupe partant et étudions, par exemple, le passage du tosylate de *tert*-butyle (4-méthylsulfonate de 2-méthyl-2-propyle en nomenclature plus systématique) au composé iodé correspondant, en solution dans la propanone [figure 3.10].

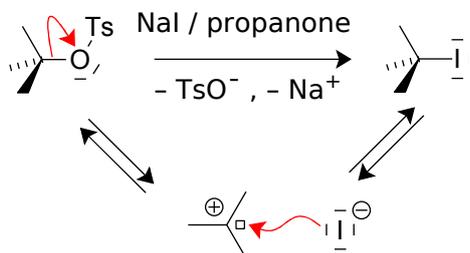


FIGURE 3.10 – Substitution nucléophile sur un tosylate tertiaire

Comme indiqué précédemment, le mécanisme ne peut se réduire à une étape élémentaire, puisque la vitesse de la réaction (définie ici aussi bien par la vitesse de formation de *t*-BuI que par la vitesse de disparition de *t*-BuOTs, pratiquement égales sur l'essentiel de la durée de la transformation), est indépendante de la concentration en ions iodure et ne change pas si l'on remplace ceux-ci par des ions bromure... Par ailleurs, nous savons que, pour des raisons d'encombrement local de l'atome de carbone porteur du groupe partant, l'acte élémentaire concerté, bimoléculaire, de substitution (une S_N2) est pratiquement impossible.

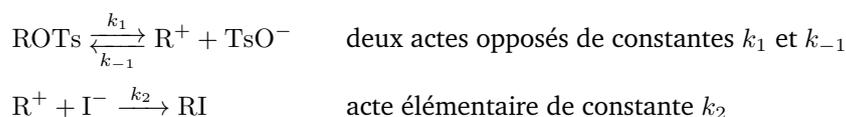
Le mécanisme proposé est donc celui d'une S_N1 , comme précédemment, mais dans ce cas nous conservons une vitesse non nulle pour l'acte inverse de la rupture de la liaison C–O. En effet, en présence d'un fort excès d'ions tosylate (conditions exotiques mais bon...), l'expression cinétique obtenue en supposant cinétiquement déterminante la rupture de cette liaison ne conduit pas au résultat expérimental.

En revanche, nous supposons $k_{-2} \approx 0$ car la transformation est pratiquement totale, du fait de la faible aptitude nucléophile de l'ion tosylate.

↳ REMARQUE – La première étape semble monomoléculaire (c'est d'ailleurs la signification classique du chiffre « un » dans le sigle...) mais il n'en est évidemment rien. Le rôle du solvant dans la rupture de la liaison est essentiel et cette étape voit sa vitesse varier de façon extraordinaire avec la nature du solvant, notamment sa polarité.

Nous parlerons alors d'étape **pseudo-monomoléculaire**.

Le schéma cinétique est alors le suivant, avec des notations simplifiées :



ATTENTION ! Observons que ce schéma est tout à fait similaire à celui proposé dans le cadre de la mise en place de l'approximation du pré-équilibre établi, à ceci près que les relations d'ordre entre constantes cinétiques sont totalement différentes : ici l'intermédiaire ne s'accumule pas, ce qui signifie que les constantes de vitesse de disparition d'icelui – à savoir k_2 et k_{-1} – sont nettement plus grandes que la constante k_1 !

L'expérience indique qu'en l'absence d'ions tosylate dans le système de départ, la réaction est d'ordre global un par rapport à ROTs et nul par rapport aux autres constituants :

$$v_A = v_P = k(T)[\text{ROTs}]$$

la constante de vitesse ne dépendant que de la température et absolument pas de la concentration des ions iodure, même s'ils sont apportés en grand excès par rapport au réactif organique (il y aurait dégénérescence d'un ordre éventuel par rapport à cette espèce). On observe par ailleurs que le remplacement des ions iodure par des ions bromure conduit à la même valeur de la vitesse de la réaction.

Nous simulons l'évolution temporelle de ce système avec les données numériques suivantes :

- dans un premier temps, absence d'ions tosylate dans l'état initial (ce sont les conditions courantes...) : $i_0 = 20 \times a_0 = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$, ce qui permet de considérer pratiquement constante la concentration en ions iodure (il y a dégénérescence de l'ordre de l'étape (2), qui passe de deux à un – ce qui permet de réaliser le calcul à la main...) et, en cas d'ordre partiel non nul pour les ions iodure, dans la loi de vitesse globale, dégénérescence de l'ordre ;
- $k_1 = 0,1 \text{ ua}$; $k_{-1} = 10 \text{ ua}$; $k_2 = 50 \text{ ua}$, de sorte que $K_1^\circ = k_1/k_{-1}c^\circ = 10^{-2}$

Le résultat de la simulation est présenté figure 3.11. L'encadré est un agrandissement de la courbe représentant la variation temporelle de la concentration de l'intermédiaire, normalisée à la concentration initiale du substrat. Ici, les concentrations en ions tosylate et en cation carbénium sont bien entendu égales à tout instant.

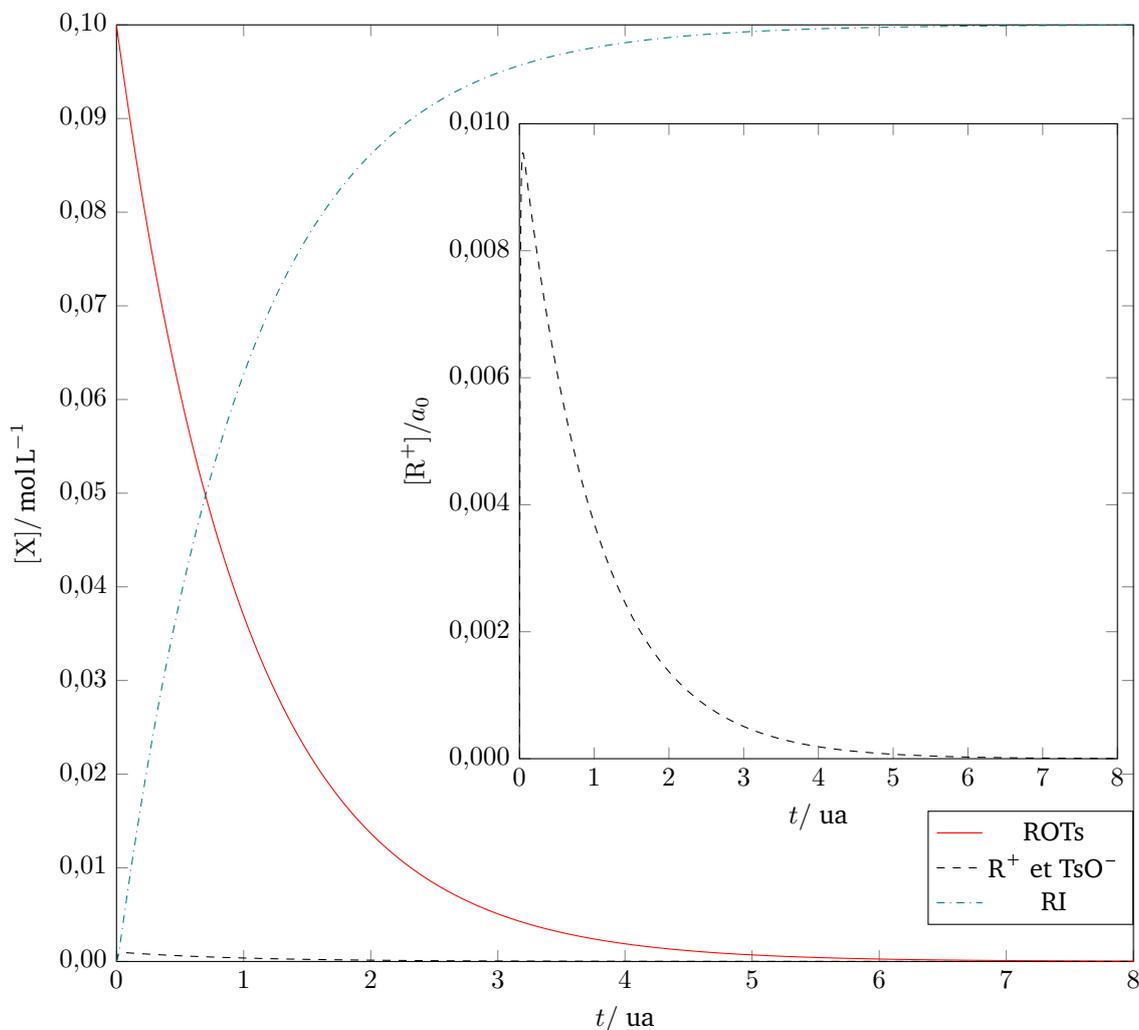


FIGURE 3.11 – Variations temporelles des concentrations des espèces lors d'une S_N1

Ce qui ressort de cette représentation est que la concentration en intermédiaire réactionnel reste, comme prévu, très nettement inférieure à celles du substrat et du produit (moins de 1 %), sauf peut-être au tout début et à la toute fin de l'évolution.

Intéressons-nous aux vitesses d'apparition et de disparition, respectivement, du produit final RI et du substrat ROTs. Sont représentées figure 3.12 leurs variations temporelles (ainsi que celle du rapport $|v_{R^+}/v_{ROT_s}|$ – en échelle logarithmique.

Il ressort de ces deux représentations que :

- la vitesse d'apparition du produit est pratiquement égale à la vitesse de disparition du substrat ;
- la vitesse de formation de l'intermédiaire est, en valeur absolue, négligeable devant celle de formation du produit.

En reprenant le schéma cinétique proposé, nous obtenons les relations :

$$v_1 \approx v_2 \quad \text{et} \quad |v_1 - (v_{-1} + v_2)| \ll v_1 \quad \text{soit} \quad v_{\text{app}}(\text{R}^+) \approx v_{\text{disp}}(\text{R}^+) \quad (3.2)$$

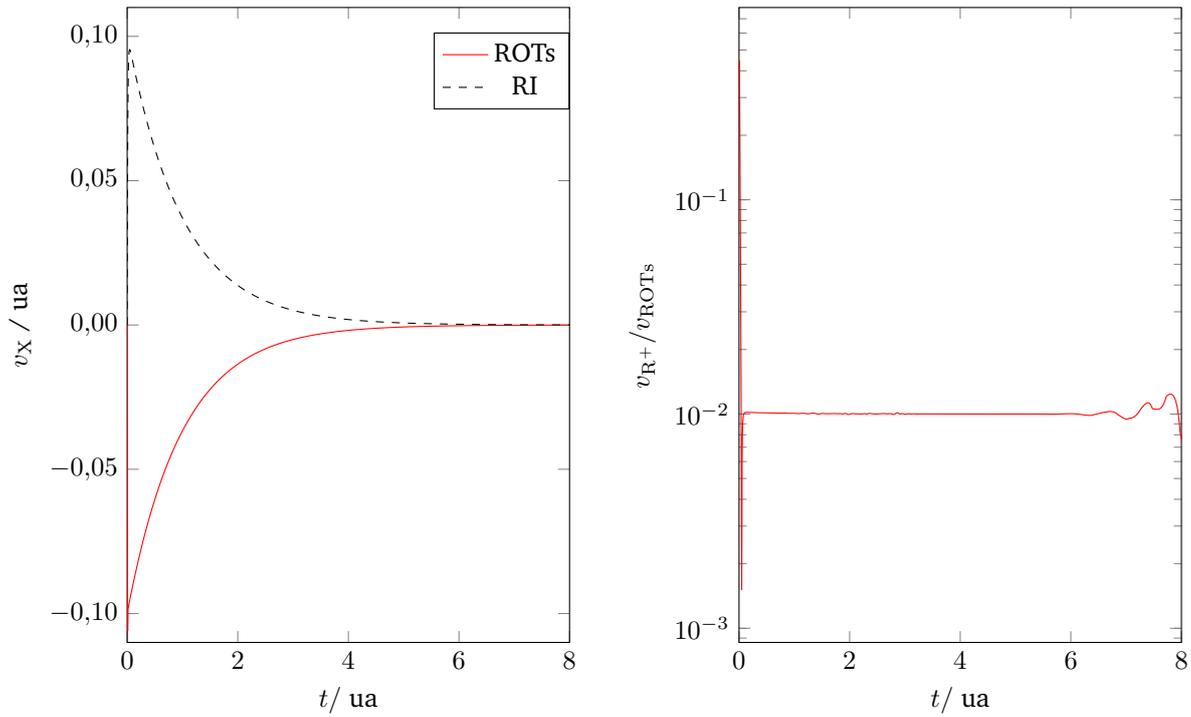


FIGURE 3.12 – Variation temporelles des vitesses de formation du produit et de disparition du substrat ; rapport des vitesses de formation de l'intermédiaire et de la vitesse de formation du produit

Figure 3.13, nous représentons les variations – en échelles logarithmiques – de la vitesse de formation du produit avec la concentration du substrat.

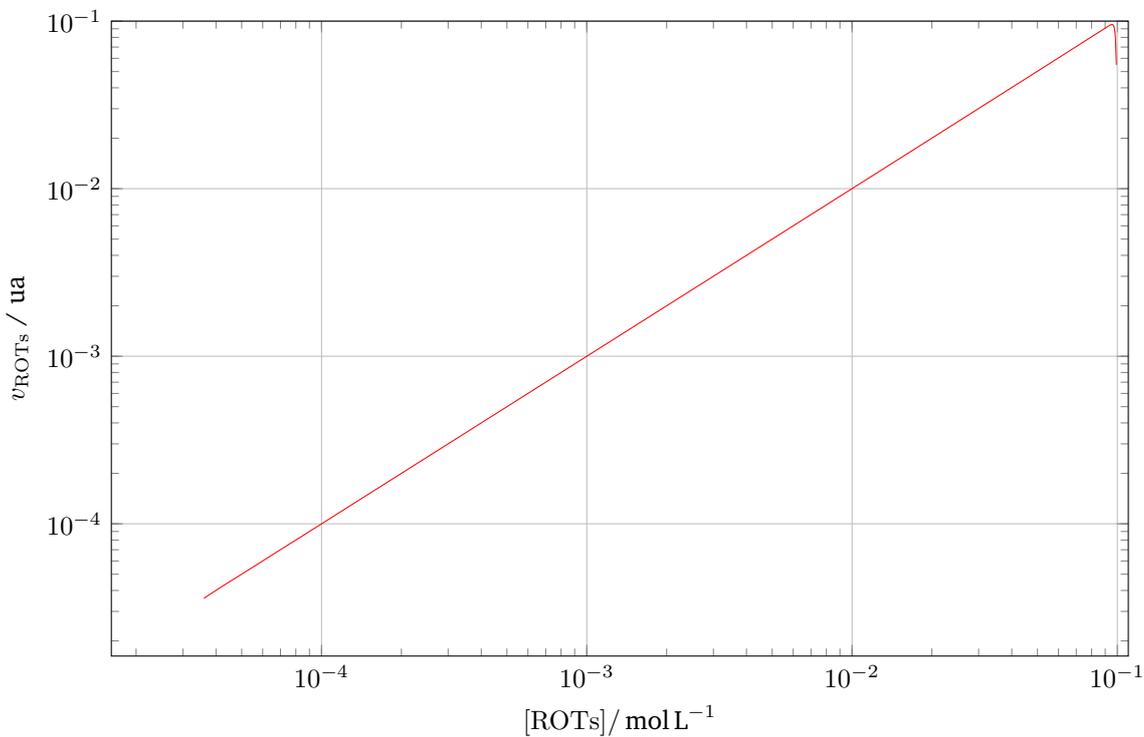


FIGURE 3.13 – Variation de la vitesse de formation du composé produit en fonction de la concentration en réactif limitant (échelle logarithmique)

Il ressort de l'analyse numérique de cette courbe que, hormis au tout début de la transformation – pour lequel la concentration en ROTs est proche de $10^{-1} mol L^{-1}$ –, la vitesse de formation du produit est bien une fonction linéaire de la concentration en ROTs, comme attendu expérimentalement :

$$v = k_{exp}[ROT_s] = v_1$$

Une simulation plus complète permettrait de montrer que la constante k_{exp} ne dépend pas du nucléophile choisi (donc de k_2) ni de sa concentration initiale, même prise en excès.

En conclusion de cette étude, nous retenons que, hormis pendant une très courte période d'induction :

- les vitesses d'apparition du produit formé et de disparition du réactif limitant apporté sont égales (elles représentent la vitesse de la réaction) ;
- la vitesse d'apparition de l'intermédiaire réactionnel est égale à sa vitesse de disparition ;
- la concentration en intermédiaire réactionnel est très faible devant celle du produit formé et celle du réactif limitant apporté, sauf peut-être tout à la fin de l'évolution.

Le composé intermédiaire est alors dit « en état quasi stationnaire », selon la terminologie employée par Max BODENSTEIN dans ses publications du début du XXème siècle et reprise ensuite par de très nombreux cinétiens.

Nous allons par conséquent simplifier le mécanisme en oubliant et le tout début de la transformation, et sa toute fin, et en passant à la limite des inégalités observées : c'est le principe de l'approximation que nous allons maintenant développer, dite « de l'état (quasi) stationnaire ».

3.4.2 Approximation de l'état (quasi) stationnaire

Reprenant les équations 3.2 et en passant à la limite, nous écrivons :

$$v_1 = v_{-1} + v_2 \quad \text{soit} \quad v_{\text{app}}(\text{R}^+) = v_{\text{disp}}(\text{R}^+)$$

et nous négligeons la concentration en intermédiaire devant les concentrations du substrat et du produit formé.

Cette relation revient donc à supposer que :

l'intermédiaire est en état stationnaire et ne s'accumule pas.

3.4.3 Mise en œuvre dans le cas d'un mécanisme à séquence ouverte

Reprenons l'exemple traité dans la sous-section 4.4.1 et supposons le cation R^+ en régime stationnaire. Notons C l'intermédiaire carbocationique et c sa concentration instantanée, A le tosylate ROTS et a sa concentration instantanée, P le composé iodé RI et p sa concentration instantanée, i la concentration des ions iodure et s la concentration des ions tosylate TsO^- .

La condition de stationnarité s'écrit :

$$v_{\text{app}}(\text{R}^+) = v_{\text{disp}}(\text{R}^+) \quad \text{soit} \quad k_1 a = k_{-1} c s + k_2 c i$$

ce qui permet d'obtenir la concentration de l'intermédiaire :

$$c = \frac{k_1 a}{k_{-1} s + k_2 i}$$

et l'expression de la vitesse de réaction (vitesse d'apparition du produit $v_{\text{RI}} = k_2 c i$ ou vitesse de disparition du tosylate de départ) sous la forme :

$$v_{\text{RI}} = k_1 a \frac{1}{1 + \frac{k_{-1} s}{k_2 i}}$$

Dans la majorité des situations, le rapport k_{-1}/k_2 est suffisamment petit pour que le second terme du dénominateur soit négligeable devant 1 (ici la nucléophilie des ions iodure est sans commune mesure avec celle des ions tosylate et le calcul montre que la valeur maximale de ce rapport est inférieure à 2 %). Par conséquent, la vitesse de formation de RI s'écrit :

$$v_{\text{RI}} = k_1(T) \cdot a$$

expression tout à fait conforme aux résultats expérimentaux et qui est obtenue très rapidement.

Notons par ailleurs que, en supposant cinétiquement déterminante la formation de l'intermédiaire et en négligeant la nucléophilie des ions tosylate devant celle des ions iodure, nous retrouvons exactement le

même résultat : il est courant que deux approximations assez différentes conduisent au même résultat, ce qui ne simplifie pas l'analyse du mécanisme !

Pour finir, signalons que la forme de l'expression générale de la loi de vitesse est parfaitement compatible avec les résultats expérimentaux dans le cas d'une forte concentration initiale en ions tosylate, où il est impossible de négliger le rapport $k_{-1}s/k_2i$ devant 1.

3.4.4 Mise en œuvre dans le cas d'un mécanisme à séquence fermée

C'est dans le traitement simplifié des mécanismes à séquence fermée que l'approximation de l'état (quasi) stationnaire prend tout son sens. C'est d'ailleurs là qu'elle a sans doute été introduite par Max BODENSTEIN.

Considérons l'exemple historique de la réaction de formation du bromure d'hydrogène en phase vapeur, à partir de dihydrogène et de dibrome, étudiée en 1907 par BODENSTEIN et LIND en l'absence de tout rayonnement activateur (amorçage purement thermique). L'équation de la réaction s'écrit :



et les résultats cinétiques sont les suivants, quand la transformation est menée à partir de proportions comparables des deux réactifs apportés :

- la vitesse de formation de HBr est égale au double de la vitesse de disparition du dihydrogène, cette dernière étant égale à la vitesse de disparition du dibrome ;
- la vitesse **initiale** de réaction, par exemple la vitesse de formation de HBr, s'écrit :

$$v_{\text{HBr},0} = A[\text{Br}_2]_0^{3/2}$$

- la vitesse courante de réaction, par exemple la vitesse de formation de HBr, s'écrit :

$$v_{\text{HBr}} = k \frac{[\text{Br}_2]^{3/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{H}_2]}}$$

ce qui montre évidemment que la transformation suit un mécanisme complexe où le produit formé intervient. Tellement complexe que même BODENSTEIN n'en comprenait pas le principe, à l'époque.

C'est seulement en 1919 que, indépendamment les uns des autres, Jens A. CHRISTIANSEN, Karl F. HERZFELD and Michael POLANYI, proposèrent le schéma cinétique suivant rendant compte de tous les résultats :



Dans les étapes d'amorçage thermique et de terminaison, il est nécessaire de faire intervenir une molécule quelconque du milieu, notée M, qui sert de **partenaire de choc** et qui :

- dans l'amorçage, apporte l'énergie suffisante – il est alors noté M^* – pour rompre la liaison entre les deux atomes de brome ;
- dans la terminaison, emporte l'énergie libérée par la formation de la liaison Br–Br qui ne peut pas se disperser dans la molécule formée. Le principe de conservation de l'énergie pendant le choc entre les deux atomes de brome, s'il n'y avait pas un « troisième larron », interdit la création d'un seul objet dans son état fondamental...

Notons qu'en cas d'amorçage photochimique, l'auxiliaire de choc n'est pas nécessaire dans l'amorçage mais le reste dans la terminaison.

↳ REMARQUE – La faible taille des atomes d'hydrogène et la plus grande énergie de dissociation des liaisons H–H et H–Br, comparée à celle de la liaison Br–Br, rend beaucoup moins probable les autres réactions de terminaison par couplage de deux atomes d'hydrogène ou d'un atome d'hydrogène et d'un atome de brome.

La méthode la plus efficace pour obtenir la loi de vitesse consiste à écrire l'ensemble des vitesses de disparition / apparition des espèces et les conditions de stationnarité des intermédiaires en fonction des vitesses v_k des différents actes élémentaires, d'opérer les simplifications qui s'imposent et, enfin, de faire apparaître les expressions développées des différentes vitesses en fonction des concentrations pertinentes.

Première étape Ici, avec des notations évidentes, les différentes vitesses d'apparition (HBr) ou de disparition (Br_2 , H_2), toutes comptées positivement, des espèces chimiques ont pour expression :

$$\text{pour HBr(g)} : v_{\text{HBr}} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = v_{\text{p1}} + v_{\text{p2}} - v_i \quad (3.9)$$

$$\text{pour Br}_2(\text{g}) : v_{\text{Br}_2} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = v_a + v_{\text{p2}} - v_t \quad (3.10)$$

$$\text{pour H}_2(\text{g}) : v_{\text{H}_2} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = v_{\text{p1}} - v_i \quad (3.11)$$

Comme les espèces H(g) et Br(g) semblent bien instables, comparées aux molécules diatomiques, il semble légitime de leur appliquer l'hypothèse de stationnarité. Il vient alors :

$$\text{pour H(g)} : v_{\text{p1}} = v_{\text{p2}} + v_i \quad (3.12)$$

$$\text{pour Br(g)} : 2v_a + v_{\text{p2}} + v_i = 2v_t + v_{\text{p1}} \quad (3.13)$$

ce qui donne immédiatement, par addition membre de ces deux dernières relations :

$$v_t = v_a \quad \text{et} \quad v_{\text{HBr}} = 2v_{\text{H}_2} = 2v_{\text{Br}_2} = 2v_{\text{p2}}$$

La première de ces équations traduit l'hypothèse de stationnarité pour **l'ensemble des intermédiaires**. En effet, seul l'amorçage crée réellement des intermédiaires alors que seule la terminaison en consomme (la propagation et l'inhibition conservent le nombre d'intermédiaires). Cette relation, conséquence des hypothèses de stationnarité appliquées à **chaque** intermédiaire, est souvent très utile (et très rapide) à écrire, mais ne doit pas être mise en œuvre dans le cas d'un mécanisme à séquence fermée non linéaire.

La seconde équation ne fait que traduire la conservation des éléments hydrogène et brome, dans l'hypothèse où les concentrations en intermédiaires atomiques sont supposées négligeables et stationnaires.

Seconde étape Une fois les relations entre les différentes vitesses obtenues, nous exprimons icelles à l'aide des différentes concentrations, dans l'optique de trouver l'expression de la vitesse de la réaction (si elle est définie, ce qui est le cas ici) en fonction des seules concentrations en espèces « stables ». La loi de VAN'T HOFF appliquée à chaque acte élémentaire permet d'écrire :

$$v_a = k_a \cdot [\text{Br}_2][\text{M}] \quad v_{\text{p1}} = k_{\text{p1}} \cdot [\text{H}_2][\text{Br}] \quad v_{\text{p2}} = k_{\text{p2}} \cdot [\text{Br}_2][\text{H}] \quad v_i = k_i \cdot [\text{HBr}][\text{H}] \quad v_t = k_t \cdot [\text{Br}]^2[\text{M}]$$

ce qui donne, avec les relations précédentes, les expressions des concentrations instantanées en intermédiaires :

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_a \cdot [\text{Br}_2]}{k_t}} \quad \text{et} \quad [\text{H}] = \frac{k_{\text{p1}} \cdot [\text{H}_2]}{k_{\text{p2}} \cdot [\text{Br}_2] + k_i \cdot [\text{HBr}]} \cdot \sqrt{\frac{k_a \cdot [\text{Br}_2]}{k_t}}$$

puis l'expression de la vitesse d'apparition de HBr :

$$v_{\text{HBr}} = 2v_{\text{p1}} = \frac{2k_{\text{p1}}k_{\text{p2}} \cdot [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{k_{\text{p2}} \cdot [\text{Br}_2] + k_i \cdot [\text{HBr}]} \sqrt{\frac{k_a}{k_t}}$$

tout à fait conforme au résultat expérimental obtenu par BODENSTEIN et LIND.

En conclusion, nous retiendrons qu'il est souvent possible de simplifier l'étude d'un mécanisme réactionnel par plusieurs approximations de natures totalement différentes, qu'elles peuvent – en dépit de leurs conditions d'application totalement différentes – conduire à la même loi cinétique, et donc qu'il est nécessaire de valider ces approximations par tout un jeu de résultats expérimentaux...

*
* *