# Cours V : *Cinétique*

## Chapitre II : *Loi de vitesse et cinétiques complexes*
## *Mécanisme réactionnel et catalyse*

# Plan :

**********


**II- CINETIQUES COMPLEXES ..... 2**

**1- Cas des réactions parallèles, compétitives, simultanées ou concurrentes ..... 2**
*a- Exemple ..... 2*
*b- Généralisation ..... 4*

**2- Cas des réactions renversables ou inversables ou réversibles ..... 5**
*a- Exemple ..... 5*
*b- Généralisation ..... 6*

**3- Cas des réactions successives ..... 8**
*a- Exemple ..... 8*
*b- Généralisation ..... 9*


**********



Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

# Chapitre II : *Loi de vitesse et cinétiques complexes Mécanisme réactionnel et catalyse*

L'objet de la ***cinétique formelle*** est d'exprimer la concentration en réactif ou en produit de réaction en fonction du temps (pour des réactions admettant des ordres simples). L'étude des ***cinétiques complexes*** abordent le cas des réactions :

- ***compétitives ou simultanées ou parallèles*** fréquemment observées en chimie organique (addition de HBr sur un alcène dissymétrique).
  Cette étude débouche sur la notion de ***contrôle cinétique***.
  ***Les produits préférentiellement formés lors de réactions compétitives***
  sont issus de la réaction compétitive la ***plus rapide***.
- ***renversables ou réversibles ou inversables*** fréquemment en solution aqueuse et en chimie organique (estérification en milieu acide d'un acide carboxylique par un alcool).
  Cette étude débouche sur la notion d'***équilibre thermodynamique***, de constante d'***équilibre thermodynamique*** ainsi que sur celle de ***contrôle thermodynamique***.
  ***Les produits préférentiellement formés, lors de réactions renversables,***
  sont les ***plus stables thermodynamiquement***.
- ***successives*** fréquemment observées en chimie organique (polyalkylation d'amine).
  Cette étude débouche sur la notion d'***Approximation des Etats Quasi-Stationnaires ou A.E.Q.S.***.
  ***Pour une espèce chimique formée lentement et consommée rapidement,***
  sa concentration reste négligeable devant celle des réactifs ou des produits,
  et sa variation de concentration au cours du temps est ***quasi-nulle***.
  Cette approximation est appliquée dans le prochain paragraphe aux ***intermédiaires de réaction***. Il s'agit de molécules, ions ou de radicaux qui ne sont ni un réactif, ni un produit ou un catalyseur. Les ***intermédiaires de réaction*** sont présents dans le milieu réactionnel lors du déroulement de la réaction. Il sont chimiquement très instables, donc formés lentement, et hautement réactifs, donc consommée rapidement. L' ***A.E.Q.S.*** s'applique donc aux ***intermédiaires de réaction***.

## II- Cinétiques complexes

### 1- Cas des réactions parallèles, compétitives, simultanées ou concurrentes

#### *a- Exemple*

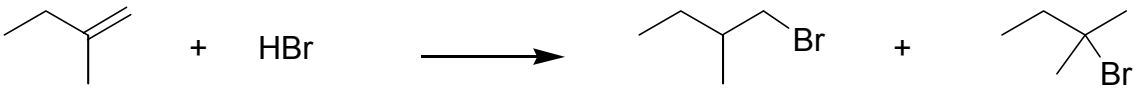
Il s'agit d'un cas très fréquent rencontré notamment en chimie organique où différentes réactions sont en compétition. En effet, à partir de mêmes réactifs, il y a possibilité d'obtenir plusieurs produits selon des réactions dites « ***concurrentes*** ».
Ces réactions ***concurrentes*** ont même ***loi de vitesse***. Elles ne diffèrent que par leur constante de vitesse de réaction. En effet, elles suivent des mécanismes réactionnels simlaires faisant intervenir les mêmes ***intermédiaires de réaction***, les mêmes étapes cinétiquement déterminantes…

Le choix du solvant, de la température ou de réactif supplémentaire (initiateur de radicaux ou inhibiteur de radicaux, lumière ou non) permet de d'augmenter la vitesse de l'une de ces réactions ***concurrentes***. On obtient ainsi préférentiellement, sous ***contrôle cinétique***, le produit de réaction formé selon la réaction ***la plus rapide***.
Par exemple, l'addition de bromure d'hydrogène HBr sur le 2-méthylbut-1-ène peut conduire à la formation de deux produits, selon deux réactions ***concurrentes*** :

- le 1-bromo-2-méthylbutane
- le 2-bromo-2-méthylbutane


Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

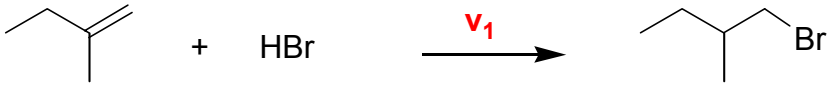
Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.



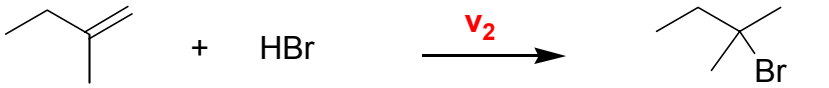

**2-méthylbut-1-ène** — **1-bromo-2-méthyl--butane** — **2-bromo-2-méthyl--butane**

*Addition de HBr sur le 2-méthylbut-1-ène*

Ces deux bromoalcanes ou bromure d'alkyles, ***régioisomères***, (composés organiques de même formule brute et ne diffèrant que par la position de l'atome de brome sur la chaîne alkyle) sont en fait obtenus selon deux réactions concurrentes qui ne diffèrent que par leur vitesse de réaction, $v_1$ et $v_2$, et donc de leur constante de vitesse, $k_1$ et $k_2$ :




**2-méthylbut-1-ène** — **1-bromo-2-méthyl--butane**




**2-méthylbut-1-ène** — **2-bromo-2-méthyl--butane**

*Réactions concurrentes*

Les lois de vitesse de ces deux réactions ***concurrentes*** sont identiques, c'est-à-dire que si ces deux réactions ***concurrentes*** admettent un ordre, les ordres partiels (mêmes ordres partiels par rapport à l'alcène et au bromure d'hydrogène) et l'ordre global ont même valeur :

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{alcène}]^{\alpha} \cdot [\text{HBr}]^{\beta}$$

$$\text{et } v_2 = k_2 \cdot [\text{alcène}]^{\alpha} \cdot [\text{HBr}]^{\beta}$$

Le choix d'un solvant dit ***polaire et protique***, à l'abri de la lumière, en présence éventuellement d'un inhibiteur de radical, permet d'obtenir préférentiellement le 2-bromo-2-méthylbutane (***loi expérimentale de Markovnikov***, cf. Cours sur la réactivité des Alcènes Cours de Spéciale PC).
Au contraire, le choix d'un solvant ***apolaire et aprotique***, sous UV, en présence d'un initateur de radical permet d'obtenir préférentiellement le 1-bromo-2-méthylbutane (***Effet Karash***, cf. Cours sur la réactivité des Alcènes Cours de Spéciale PC).

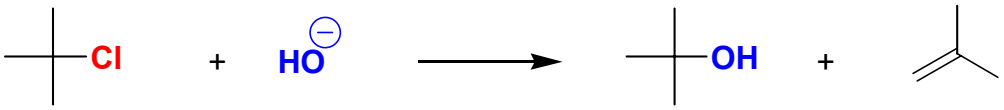
Ces aspects expérimentaux ainsi que les mécanismes réactionnels (à connaître) seront abordés en détail dans le cours de chimie organique sur la réactivité des alcènes de la classe de spéciale PC.

Autre exemple, le chlorure de *tert*-butyle ou 2-chloro-2-méthylpropane traité par une solution d'ions hydroxyde peut conduire à la formation de deux produits, selon deux réactions ***concurrentes*** :

- le *tert*-butanol ou 2-méthylpropan-2-ol selon une réaction de ***substitution nucléophile unimoléculaire*** ;
- le 2-méthylprop-1-ène ou méthylpropène selon une réaction d'***élimination unimoléculaire***
- selon que l'anion hydroxyde agit en tant que ***nucléophile*** ou en tant que ***base*** :


Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

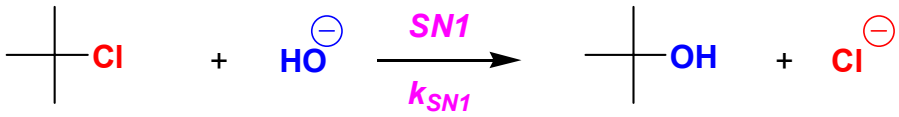
Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.



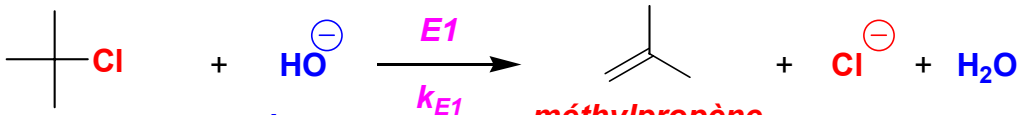

chlorure de tert-butyle ou 2-chloro-2-méthylpropane — nucléophile ou base — tert-butanol ou 2-méthylpropanol — méthylpropène

*Produits de substitution nucléophile et d'élimination*

Ces produits sont formés selon deux réactions concurrentes qui ne diffèrent que par leur vitesse de réaction, $v_{SN1}$ et $v_{E1}$, et donc de leur constante de vitesse $k_{SN1}$ et $k_{E1}$ :




chlorure de tert-butyle ou 2-chloro-2-méthylpropane — nucléophile — tert-butanol ou 2-méthylpropanol




base — méthylpropène

*Réactions concurrentes de substitution nucléophile et d'élimination unimoléculaire*

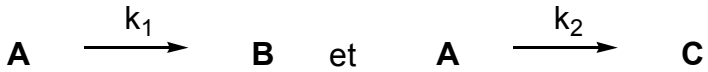
Les lois de vitesse de ces deux réactions ***concurrentes*** sont identiques, il s'agit de deux réactions d'ordre 1 :

$$v_{SN1} = k_{SN1} \cdot [R-Cl]$$
$$\text{et } v_{E1} = k_{E1} \cdot [R-Cl]$$

A basse température, le produit de substitution nucléophile est principalement obtenu car formé selon la réaction la plus rapide (***contrôle cinétique***). A haute température, le produit d'élimination est principalement obtenu car le plus stable thermodynamiquement (***contrôle thermodynamique***).

### *b- Généralisation*

On suppose que les produits B et C sont formés selon deux réactions concurrentes à partir d'un même réactif A. Chacune des réactions admet un ordre, qu'on supposera égal à 1.




On obtient le système d'équation différentielle dans l'hypothèse d'ordre 1 pour chacune des réactions (1) et (2) conduisant à la formation respectivement de B et C :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [A] \quad (\textit{ED1})$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] \quad (\textit{ED2})$$

Ce système d'équations différentiel se résout selon :

$$[A] = a \cdot exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

a étant la concentration initiale en A

(***ED1***) équation différentielle à variables séparables


Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.