

Les réactions en chaînes

par Alain PERCHE et Jean-Pierre SAWERYSYN,
Université des Sciences et Techniques de Lille

Laboratoire
de Cinétique et Chimie de la Combustion
59655 Villeneuve-d'Ascq.

En cinétique, on classe généralement les différents types de réactions par ordre de complexité croissante :

- *les réactions élémentaires*, les seules dont l'écriture représente réellement toutes les espèces mises en jeu lors de la transformation à l'échelle moléculaire,
- *les réactions simples*, obéissant aux lois cinétiques les plus simples et qui, apparemment, ne semblent comporter qu'une seule étape,
- *les réactions composées*, constituées de réactions simples s'effectuant soit successivement, soit simultanément,
- *les réactions complexes*, résultant de la juxtaposition de plusieurs réactions composées. Les lois cinétiques qui les régissent peuvent être compliquées et dépendre souvent de l'avancement de la réaction. Quand elles admettent des ordres partiels, ces ordres peuvent être quelconques, entiers ou fractionnaires, positifs, négatifs ou nuls.

Parmi les réactions complexes figure une classe particulière de réactions chimiques, mettant en jeu des espèces intermédiaires très réactives (radicaux libres, atomes, ions et éventuellement molécules) et possédant des propriétés caractéristiques : ce sont *les réactions en chaînes*.

C'est ce type de réactions qui a été choisi pour illustrer la complexité de certains mécanismes réactionnels chimiques dans le récent programme de chimie des classes terminales C, D et E.

I. PROPRIETES CARACTERISTIQUES.

Elles résultent principalement de la très grande réactivité des espèces intermédiaires formées au cours de la réaction. Pour cette raison, ces espèces sont appelées « centres actifs » (c. a.).

Nécessité d'un amorçage.

Les réactions en chaînes exigent en général un amorçage dans les conditions de pression et de température ambiante. Cet amorçage s'effectue en introduisant initialement soit une faible quantité d'un produit (initiateur), soit une quantité limitée d'énergie sous forme thermique, photochimique, etc., dans le but de créer les premiers centres actifs.

Existence d'une période d'induction.

Il peut s'écouler un laps de temps (de quelques secondes à plusieurs heures) entre l'amorçage et le moment où la réaction atteint une vitesse appréciable : c'est la *période d'induction*.

Obtention de vitesse de réaction élevée pouvant conduire à une explosion.

Dans certains cas — et si des conditions critiques sont remplies — on peut observer une accélération de la vitesse de la réaction pouvant conduire à une explosion. C'est le cas notamment des réactions d'oxydation des hydrocarbures pour lesquelles des limites d'explosion sont déterminées en fonction des paramètres pression, température et concentration.

Influence des promoteurs et des inhibiteurs.

La plupart des réactions en chaînes peuvent être accélérées ou retardées par l'introduction même à l'état de traces de certaines substances appelées promoteur ou inhibiteur. Cette influence est caractéristique des réactions mettant en jeu des espèces très réactives telles que des radicaux libres ou des atomes.

Influence des parois et du rapport surface/volume.

Pour les mêmes raisons que précédemment, les réactions en chaînes conduites en phase gazeuse sont fréquemment très sensibles à la nature des parois du réacteur. De plus, quand le rapport surface/volume du réacteur augmente, leur vitesse diminue.

II. METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE.

Les méthodes d'étude des réactions en chaînes sont extrêmement variées sur le plan expérimental. Elles dépendent non seulement de la nature des réactifs et des conditions paramétriques mais également des objectifs souhaités. Sur le plan phénoménologique, la réaction peut être suivie par la mesure de la variation spatiale ou temporelle d'une grandeur macroscopique (pression, température, émission lumineuse, etc.). Sur le plan chimique, toutes les techniques analytiques peuvent être employées. Par exemple, pour les espèces moléculaires, des techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse constituent des outils extrêmement puissants d'analyse et d'identification. En ce

qui concerne l'évolution des espèces instables, il faut faire appel à des techniques sophistiquées, généralement fort coûteuses. Elles se classent en deux grandes catégories :

- *les méthodes spectroscopiques in situ*, non perturbatrices, sensibles et très sélectives. Leur inconvénient majeur est qu'elles sont — pour la plupart d'entre elles — limitées dans le cas de la phase gazeuse à quelques espèces atomiques ou radicalaires de masse réduite. Citons par exemple la résonance paramagnétique électronique, la fluorescence ou l'absorption de résonance, la résonance magnétique laser,...
- *les méthodes nécessitant un prélèvement de l'échantillon*. Appliquées aux espèces labiles, elles doivent répondre à deux critères : d'une part, éviter de trop perturber le milieu réactionnel par l'introduction de la sonde et d'autre part, ne pas modifier l'échantillon au cours de son prélèvement et de son transfert vers le système de détection. Actuellement, il existe une technique permettant — dans son principe — l'identification et le dosage de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel, qu'elles soient de nature moléculaire, atomique, radicalaire ou ionique : c'est le couplage d'une technique d'échantillonnage par faisceau moléculaire et d'un spectromètre de masse.

III. DEFINITIONS ET CLASSIFICATION.

On appelle « réaction en chaînes » tout processus au cours duquel il y a *régénération* d'une ou plusieurs espèces intermédiaires très réactives (les centres actifs).

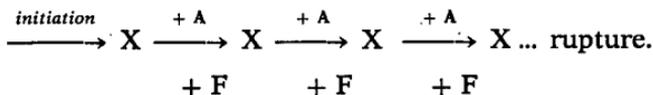
Il existe deux types essentiels en chaînes :

- les réactions en chaînes linéaires (ou droites),
- les réactions en chaînes ramifiées.

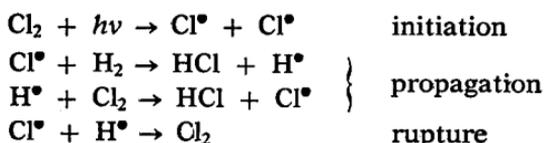
1. Les réactions en chaînes linéaires.

Les premiers centres actifs (c. a.) créés par l'*étape d'initiation* peuvent régénérer de nouveaux c. a. en réagissant avec les réactifs initiaux (*étapes de propagation*). Chaque c. a. ainsi libéré peut à nouveau, soit donner naissance à un autre centre actif, soit disparaître en rompant la chaîne (*étape de rupture*).

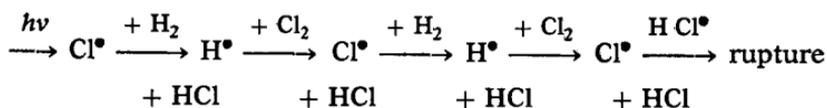
En posant A les réactifs initiaux, X les centres actifs et F les produits finaux formés, toute réaction en chaîne linéaire peut se schématiser de la manière suivante :



En général, plusieurs c. a. de nature différente coexistent dans le milieu réactionnel. Ainsi, dans la synthèse du chlorure d'hydrogène, des atomes de chlore et d'hydrogène sont formés. Ces deux espèces intermédiaires réagissent principalement selon les quatre étapes élémentaires suivantes :



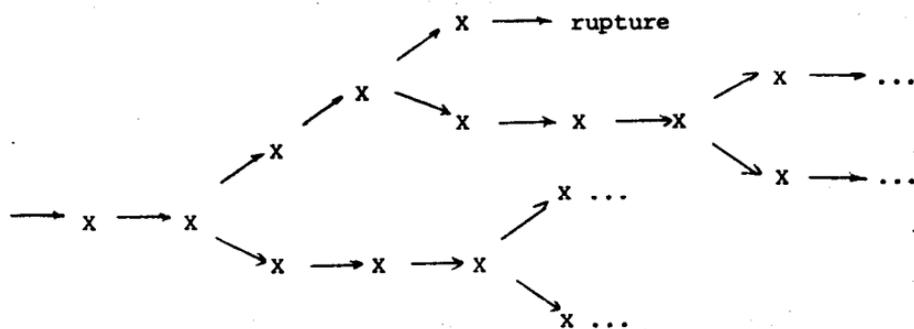
Il s'agit d'un mécanisme de réaction en chaînes linéaires à deux réactifs initiaux (Cl_2 et H_2) et deux c. a. alternants (Cl et H) que l'on peut également représenter de la façon suivante :



La propagation de la chaîne est assurée alternativement par les atomes de chlore et d'hydrogène. Il faut noter que dans le cas de 2 c. a., un minimum de 2 étapes est nécessaire à la propagation de la chaîne. Encore faut-il que le processus reformant Cl^\bullet à partir de H^\bullet soit différent de la réaction inverse de celui formant H^\bullet à partir de Cl^\bullet ; si tel était le cas, il n'y aurait pas recyclage mais simplement équilibre. Si chaque atome de chlore, initialement créé par l'étape d'initiation, donne naissance à n autres atomes de chlore, la chaîne aura n maillons ($n = 2$ sur le schéma précédent). Comme à chaque maillon, il se forme deux molécules de HCl , le nombre total de moles de chlorure d'hydrogène sera d'autant plus élevé que les différentes chaînes créées seront longues.

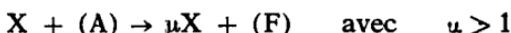
2. Réactions en chaînes ramifiées.

Il peut arriver au cours de la chaîne qu'un c. a. donne naissance à plus d'un c. a., conduisant à une multiplication globale du nombre de c. a. créés selon le processus schématisé suivant :



Il s'agit alors d'une réaction en chaînes ramifiées dont le développement auto-accélééré peut éventuellement aboutir à une explosion. Aux trois types d'étapes intervenant dans une réaction en chaînes linéaires (initiation, propagation et rupture) s'ajoute un quatrième type : *l'étape de ramification*, responsable de la multiplication des c. a. Comme précédemment, la nature des c. a. X varie évidemment le long de la chaîne. Par ailleurs, on peut distinguer deux sortes de ramification :

— *la ramification directe*, mettant en jeu un intermédiaire à très courte durée de vie selon une réaction du type :



où μ représente le facteur de multiplication.

Exemple : étape de ramification dans l'oxydation de H_2 par O_2 :



— *la ramification indirecte*, due à l'action d'un produit moléculaire D, de durée de vie plus longue que celle de X et engendré par une chaîne linéaire (chaîne primaire) :



Exemple : oxydation des hydrocarbures RH par O_2 :



IV. ETABLISSEMENT D'UN MECANISME REACTIONNEL.

L'élaboration d'un mécanisme s'effectuera de la façon suivante :

I. Inventaire des faits expérimentaux macroscopiques :

- nature des réactifs et produits,
- évolution en fonction du temps,
- influence de l'initiation.

II. Nature des centres actifs :

- déduite des faits expérimentaux ou postulés.

III. Dresser la liste des interactions possibles faisant intervenir les molécules et les centres actifs (mécanisme complet).

IV. Simplification du mécanisme sur des critères thermodynamiques et cinétiques.

V. Traitement mathématique du schéma simplifié (avec ou sans approximations) et comparaison avec les faits expérimentaux.

Sauf lorsqu'on dispose de moyens très sophistiqués pour l'identification des centres actifs, la séquence II sera surtout spéculative. La simplification du mécanisme sera facilitée (séquence IV) si l'on dispose des valeurs numériques des constantes de vitesse (il existe des tables de constantes). Enfin, le traitement mathématique rigoureux requiert le plus souvent des moyens de calcul informatisés.

Ajoutons encore que le mécanisme doit, bien entendu, respecter le bilan matière déterminé expérimentalement.

Dans la majorité des cas, on a recours à la méthode d'approximation des concentrations quasi stationnaires.

Partant du fait que la concentration des espèces intermédiaires X est toujours très inférieure à celle des espèces moléculaires initiales A et finales F,

$$(X) \ll (A) \text{ et } (F) \quad \text{d'où} \quad \frac{d(X)}{dt} \ll \frac{d(A)}{dt} \text{ et } \frac{d(F)}{dt}.$$

On néglige la vitesse d'évolution des espèces intermédiaires par rapport à celle des autres espèces. On pose alors :

$$\frac{d(X)}{dt} \simeq 0 \quad \text{et} \quad \frac{d(A)}{dt} \neq 0, \quad \frac{d(F)}{dt} \neq 0.$$

Examinons à présent quelques exemples pour lesquels le mécanisme sera déterminé de la façon la plus simple possible.

V. EXEMPLES DE REACTIONS EN CHAINES LINEAIRES.

1. Détermination du mécanisme de la réaction $H_2 + Br_2$.

Au début du siècle, BODENSTEIN montre expérimentalement que la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{\alpha(H_2)(Br_2)^{1/2}}{\beta + \frac{(HBr)}{(Br_2)}} \quad [1]$$

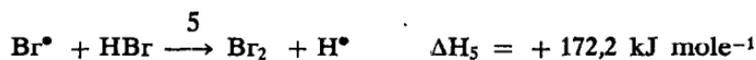
c'est-à-dire qu'il observe outre un ordre 1 par rapport à H_2 et 0,5 par rapport à Br_2 , une inhibition par le bromure d'hydrogène formé.

Souçonnant un mécanisme en chaînes, BODENSTEIN postule la présence des atomes H^\bullet et Br^\bullet .

Dans ce cas, les seuls produits moléculaires identifiés étant H_2 , Br_2 et HBr , le schéma réactionnel peut être constitué des étapes suivantes :

Etapes d'initiation.

Ces ruptures de liaison se font par choc avec une molécule M quelconque présente dans le milieu (H_2 , Br_2 ou HBr).

Etapes de propagation.**Etapes de rupture.**

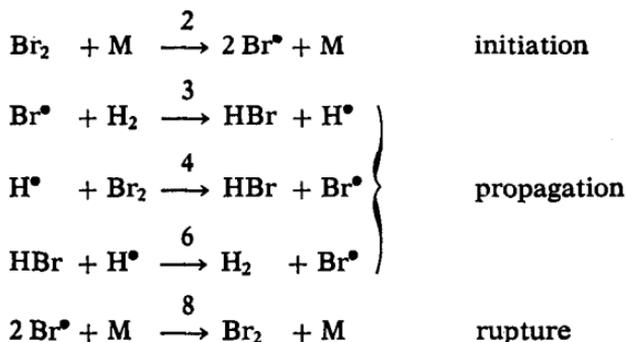
La thermodynamique montre que l'étape d'initiation 2 sera largement favorisée par rapport à la réaction 1. Rappelons qu'il existe un lien entre l'énergie d'activation et la variation d'enthalpie lors d'une réaction : pour un processus endothermique, l'énergie d'activation est au moins égale à la variation d'enthalpie. Pour un processus exothermique, l'énergie d'activation est en général inférieure à 50 kJ/mole ; elle est d'autant plus faible que l'exothermicité du processus est élevée.

Un raisonnement analogue montre que les étapes de propagation les plus probables seront les processus 4 et 6 auxquels il faudra ajouter la réaction 3 sans laquelle il n'y aurait pas de recyclage, donc pas de réaction en chaînes (les atomes de brome formés par la réaction 2 ne pourraient alors réagir que par le processus 8).

Enfin, les réactions 4 et 6 ayant sans doute une constante de vitesse nettement plus élevée que celle de l'étape 3 (les énergies

d'activation E_4 et E_6 sont vraisemblablement plus faibles que E_3 , la réactivité des atomes d'hydrogène sera bien supérieure à celle des atomes de brome. La concentration en atomes d'hydrogène sera donc bien plus faible que celle de Br^\bullet et la probabilité de recombinaison radicalaire de H^\bullet avec lui-même ou avec Br^\bullet négligeable devant la probabilité de la réaction 8.

Le mécanisme simplifié s'écrit alors :



La vitesse de formation de HBr s'écrit :

$$d(\text{HBr})/dt = k_3(\text{Br})(\text{H}_2) + k_4(\text{H}^\bullet)(\text{Br}_2) - k_6(\text{H}^\bullet)(\text{HBr}).$$

Pour pouvoir comparer cette expression à [1], il faut remplacer (H) et (Br) par des fonctions des concentrations des produits moléculaires. L'application de la méthode des concentrations quasi stationnaires donne les deux relations suivantes :

$$d(\text{Br}^\bullet)/dt = 2k_2(\text{Br}_2)(\text{M}) - k_3(\text{Br}^\bullet)(\text{H}_2) + k_4(\text{H}^\bullet)(\text{Br}_2) \dots \\ \dots + k_6(\text{H}^\bullet)(\text{HBr}) - 2k_8(\text{Br}^\bullet)^2(\text{M}) \simeq 0$$

et :

$$d(\text{H}^\bullet)/dt = k_3(\text{Br}^\bullet)(\text{H}_2) - k_4(\text{H}^\bullet)(\text{Br}_2) - k_6(\text{H}^\bullet)(\text{HBr}) \simeq 0.$$

En remplaçant (H^\bullet) et (Br^\bullet) par les expressions obtenues en résolvant ce système de deux équations à deux inconnues, on aboutit finalement à :

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = \frac{2\sqrt{k_2 k_3 k_4}(\text{H}_2)\sqrt{(\text{Br}_2)}}{k_6\sqrt{k_8}\left\{(k_4/k_6) + [(\text{HBr})/(\text{Br}_2)]\right\}}$$

expression qui s'identifie facilement à [1].

On peut donc conclure que le mécanisme proposé peut rendre compte des faits expérimentaux.

NOTA. — De la même manière, il est possible de vérifier que le mécanisme très simple proposé précédemment pour la syn-

thèse de HCl rend compte des faits expérimentaux (par exemple des ordres 1 par rapport à H_2 et à Cl_2). Il s'agit, comme dans le cas de la synthèse de HBr, d'un mécanisme en chaînes linéaires, bien que la réaction, initiée photochimiquement puisse présenter un caractère fortement exothermique des étapes de propagation. Ce dernier, dans des conditions quasi adiabatiques et en raison de l'abondance initiale des centres actifs créés par l'amorçage photochimique conduit à une accélération brutale de la vitesse de la réaction, d'où l'explosion.

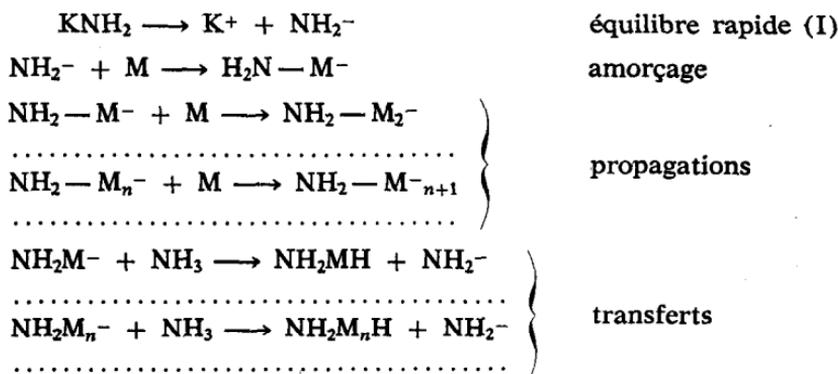
2. Polymérisation anionique du styrène.

Le styrène peut se polymériser en solution dans l'ammoniac liquide à $-35,5^\circ C$. La réaction nécessite un amorçage par l'amidure de potassium KNH_2 . Les mesures de la vitesse de réaction à partir des variations de la viscosité du milieu, montrent que le processus est globalement du second ordre par rapport à la concentration en monomère M , c'est-à-dire que :

$$d(M)/dt = -k(M)^2.$$

D'autre part, la valeur de k augmente avec la concentration en initiateur : on trouve $k = k' \sqrt{(KNH_2)}$.

Enfin, les polymères formés se révèlent avoir pour formule $NH_2(M)_n H$. Ces observations ont conduit à postuler le mécanisme suivant dans lequel les centres actifs sont des anions du type $NH_2(M)_n^-$:



Symbolisons par A_1, A_2, \dots, A_n les différents centres actifs du type $NH_2M^-, NH_2M_2^-, \dots, NH_2M_n^-$, et appelons S le solvant NH_3 . En supposant que les constantes de vitesse de tous les processus de propagation sont du même ordre de grandeur et qu'elles valent k_p et que toutes les constantes de vitesse des réactions de transferts sont k_{tr} , il vient :

$$d(M)/dt = - [k_a(\text{NH}_2^-) + k_p \sum_1^n (A_i)] (M) = V$$

$$d(A_1)/dt = k_a(\text{NH}_2^-) (M) - k_p (M) (A_1) - k_{tr}(S) (A_1) \simeq 0$$

$$d(A_2)/dt = k_p (M) (A_1) - k_p (M) (A_2) - k_{tr}(S) (A_2) \simeq 0$$

.....

$$d(A_n)/dt = k_p (M) (A_{n-1}) - k_p (M) (A_n) - k_{tr}(S) (A_n) \simeq 0.$$

En faisant la somme des $d(A_i)/dt$, et pourvu que n soit suffisamment élevé, il vient :

$$k_a(\text{NH}_2^-) (M) - k_{tr}(S) \sum_1^n (A_i) \simeq 0$$

soit :

$$\sum_1^n (A_i) = k_a (M) (\text{NH}_2^-) / k_{tr}(S)$$

$$V = \frac{d(M)}{dt} = - [k_a(\text{NH}_2^-) + k_p k_a (M) (\text{NH}_2^-) / k_{tr}(S)] (M)$$

$$= - k_a(\text{NH}_2^-) [1 + k_p (M) / k_{tr}(S)] (M).$$

Pourvu que $\frac{k_p (M)}{k_{tr}(S)}$ soit $\gg 1$ c'est-à-dire que la vitesse de propagation soit nettement supérieure à celle de transfert (si tel n'était pas le cas, le degré de polymérisation resterait très faible), on aboutit à une vitesse de réaction :

$$V = - k_a k_p (\text{NH}_2^-) (M)^2 / k_{tr}(S)$$

La concentration en solvant peut être considérée comme invariante ; d'autre part l'équilibre (I) étant rapide, il est toujours réalisé et l'on a à tout instant :

$$(\text{K}^+) (\text{NH}_2^-) = K_e (\text{K NH}_2).$$

Puisqu'il n'y a pas d'autre sources d'ions K^+ , on a :

$$(\text{K}^+) = (\text{NH}_2^-) \quad \text{et} \quad (\text{NH}_2^-) = \sqrt{K_e} \sqrt{(\text{K NH}_2)}$$

soit :

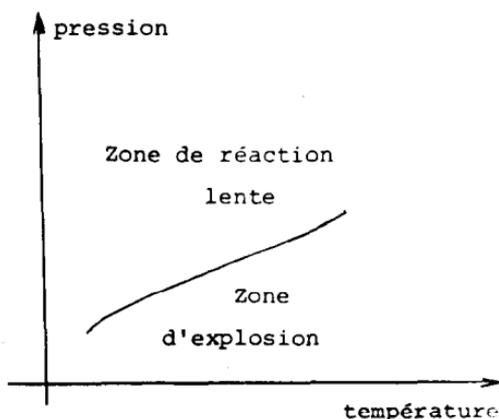
$$V = \lambda \sqrt{(\text{K NH}_2)} (M)^2 \quad \text{avec} \quad \lambda = k_a k_p K_e / k_{tr}(S)$$

ce qui vérifie les résultats expérimentaux.

VI. EXEMPLES DE REACTIONS EN CHAINES RAMIFIEES.

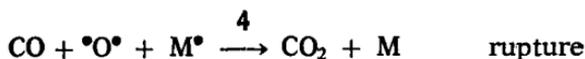
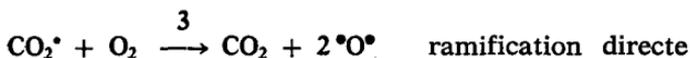
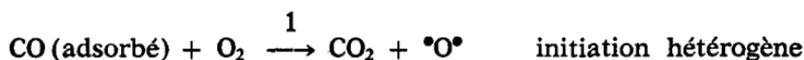
1. Oxydation du CO par l'oxygène.

Contrairement aux apparences la cinétique de cette réaction est complexe. On peut noter entre autres les faits expérimentaux suivants : sous pression réduite, entre 380 et 600°C, le seul produit moléculaire formé est CO_2 . La réaction présente une période d'induction et elle peut devenir explosive. Dans ce domaine de pressions et température, l'explosion ne se produit qu'en dessous d'une pression critique, comme on peut le voir sur la figure ci-après. Son amorçage est très sensible à la nature



des parois de réaction. Enfin, elle émet de la lumière dont le spectre est attribuable à l'espèce excitée CO_2^* . On constate par ailleurs que l'émission lumineuse maximale coïncide avec la vitesse maximale de la réaction.

Cet ensemble de faits expérimentaux a conduit à proposer le mécanisme en chaînes à ramification directe simplifié suivant :



L'application de la méthode de l'état quasi stationnaire aux deux centres actifs $\cdot\text{O}$ et CO_2^* conduit aux expressions suivantes :

$$\frac{d(^{\circ}\text{O}^{\circ})}{dt} = k_1(\text{CO}_{ads.})(\text{O}_2) - k_2(\text{CO})(^{\circ}\text{O}^{\circ}) + 2k_3(\text{CO}_2^*) \dots$$

$$\dots(\text{O}_2) - k_4(\text{CO})(^{\circ}\text{O}^{\circ})(\text{M}) \simeq 0$$

et :

$$\frac{d(\text{CO}_2^*)}{dt} = k_2(\text{CO})(^{\circ}\text{O}^{\circ}) - k_3(\text{CO}_2^*)(\text{O}_2) \simeq 0$$

soit aux relations :

$$(^{\circ}\text{O}^{\circ}) = \frac{k_1(\text{CO}_{ads.})}{(k_4(\text{M}) - k_2)(\text{CO})}$$

et :

$$(\text{CO}_2^*) = \frac{k_1 k_2(\text{CO}_{ads.})}{(k_4(\text{M}) - k_2) k_3}$$

Ces deux expressions n'ont de sens physique que si la valeur du dénominateur est positif. On peut considérer que lorsque cette valeur tend vers zéro, les concentrations des centres actifs tendent à aller vers l'infini c'est-à-dire que l'on a une explosion. La condition critique s'écrit donc :

$$(\text{M}) < k_2/k_4$$

soit puisque (M) représente la concentration d'une molécule quelconque (CO, O₂ ou CO₂) :

$$P_{critique} < RT \cdot \frac{k_2}{k_4}$$

ce qui explique que l'on n'observe d'explosion qu'en dessous d'une certaine pression.

Cette représentation très simplifiée du phénomène peut être considérablement améliorée en utilisant un modèle plus élaboré et une méthode de traitement numérique pour remplacer l'approximation de l'état quasi stationnaire.

2. Oxydation des alcanes par l'oxygène.

Contrairement au cas du CO, l'oxydation des hydrocarbures peut s'interpréter par un mécanisme en chaînes à ramification indirecte.

La multiplicité des centres actifs et la grande variété des molécules pouvant provoquer une ramification indirecte sont telles qu'il est très difficile de proposer un mécanisme même simplifié et nous ne pouvons que renvoyer le lecteur à des ouvrages spécialisés...

Pour en savoir plus :

- L.-R. SOCHET. — *La cinétique des réactions en chaînes*. Masson, Paris, 1971.
- M. LUCQUIN. — *Présentation élémentaire de la théorie des réactions en chaînes*. Unichimie, 4, 25, 1971.
- L. DELFOSSE, J.-C. DECHAUX, A. PERCHE, J.-P. SAWERYSYN. — *Problèmes de cinétique chimique*. Masson, Paris, 1980.
- DESTRIAU, DORTHE, BEN AÏM. — *Cinétique et Dynamique chimique*. Technip, Paris, 1981.
-