Étape lente, étape rapide : au mieux des abus de langage. Étape déterminante : un « concept » dont on peut facilement se passer

par Marcel Gielen
(Université libre de Bruxelles, Collectif de chimie organique physique et Vrije Universiteit Brussel, T.W., AOSC, Pleinlaan 2 - B-1050 Bruxelles).

Introduction

On trouve dans beaucoup d'ouvrages traitant de chimie générale des erreurs qui se perpétuent et qui sont extrêmement nocives pour des générations de chimistes à qui on les a enseignées, surtout si elles se rapportent à des concepts de base sur lesquels repose la compréhension de certaines applications.

Étape lente, étape rapide, des dénominations à proscrire

Un exemple frappant peut être trouvé en cinétique chimique, plus particulièrement dans les paragraphes consacrés aux réactions complexes, c'est-à-dire comportant plus d'un acte élémentaire. Les quelques extraits (I), (II), (III), (IV) et (V) suivants montrent combien courantes sont les expressions «étape lente» et «étape rapide», qui sont éminemment critiquables, ainsi que nous le montrons dans cette mise au point.

(I) «$NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO_3 + NO$ slow
$NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$ fast»
B.H. Mahan, University Chemistry, Addison-Wesley, 1975.

(II) «The first step is considered to be much slower than the second and therefore this step controls the overall rate at which the reaction proceeds. This assumes that the fast steps in the mechanism occur at such a rapid rate that they do not affect the overall rate.»
P. Ander, A.J. Sonnessa, Principles of chemistry, an introduction to theoretical concepts, Collier-MacMillan, 1969.

(III) «The second reaction occurs much more rapidly than the first».
C.E. Mortimer, Chemistry, a conceptual approach, Reinhold, 1967.

(IV) «If the first step is slow and if the second step is fast, the rate at which the product forms depends only on the rate at which the intermediate forms.»
M. Sienko, R.A. Plane, Chemistry : principles and properties, McGraw Hill, 1966.

Pour montrer combien ces expressions étape lente et étape rapide doivent être évitées, examinons le schéma cinétique suivant :

$$B + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} G + F \qquad \text{1e étape}$$

$$G + C \xrightarrow{k_2} H \qquad \text{2e étape}$$

$$H + A \xrightarrow{k_3} E \qquad \text{3e étape}$$

$$2B + C + A = F + E \qquad \text{Stoechiométrie}$$

Si nous admettons la stationnarité de G :
$d[G]/dt = 0 = k_1 [B]^2 - k_{-1} [G] [F] - k_2 [G] [C]$,
d'où
$[G] = k_1 [B]^2/(k_{-1}[F] + k_2 [C])$, nous pouvons calculer la vitesse de la première étape :
$- d[B]/2dt = k_1 [B]^2 - k_{-1} [G] [F] = k_1 [B]^2 (1 - k_{-1} [F]/(k_{-1} [F] + k_2[C]) = k_1k_2 [B]^2 [C] / (k_{-1} [F] + k_2 [C])$
et celle de la deuxième étape :
$-d [C]/dt = k_2 [G] [C] = k_1k_2 [B]^2 [C] / (k_{-1} [F] + k_2 [C])$
Si nous admettons la stationnarité de H :
$d [H]/dt = 0 = k_2 [G] [C] - k_3 [H] [A]$,
d'où
$[H] = k_2 [G] [C] / k_3 [A] = k_1k_2 [B]^2 [C] / (k_{-1} [F] + k_2 [C]) (k_3 [A])$,
nous pouvons calculer la vitesse de la troisième étape :
$- d [A]/dt = k_3 [H] [A] = k_1k_2 [B]^2 [C] / (k_{-1} [F] + k_2 [C])$
Nous voyons donc que les vitesses des trois étapes sont égales*, ce qui est normal puisqu'aucun des intermédiaires ne s'accumule.

Écrire $G + C \xrightarrow{k_2} H$ lent
$H + A \xrightarrow{k_3} E$ rapide
est donc FAUX étant donné que cela signifie que la vitesse de la deuxième étape est plus petite que la vitesse de la troisième étape. Or, nous venons de montrer que, si nous admettons la stationnarité des deux intermédiaires de réaction G et H, la vitesse de la deuxième étape est égale à celle de la troisième étape. De plus, si nous n'admettons pas la stationnarité de H, cela implique que H s'accumule, c'est-à-dire qu'il disparaît moins vite qu'il ne se forme, auquel cas la vitesse de la deuxième étape est plus grande que celle de la troisième étape.

La dernière étape ne peut donc JAMAIS être plus rapide que les autres étapes (H ne peut jamais disparaître plus vite qu'il n'est formé).

* *Ceci n'est plus le cas lorsqu'on examine des réactions en chaîne.*

Étape déterminante, une dénomination préférable

Écrire $G + C \xrightarrow{k_2} H$ étape déterminante
$H + A \xrightarrow{k_3} E$
est de loin préférable. Cela exprime simplement que la vitesse de la réaction ne dépend que de k_2, de [C], de k_1, de k_{-1}, de [F] et de [B], c'est-à-dire des paramètres impliqués dans l'équation de la deuxième étape et de tout ce qui la précède.

De plus, si k_{-1} [F] $\ll$ k_2 [C], d [E]/dt devient égal à k_1 $[B]^2$, auquel cas on peut dire que l'acte élémentaire $B + B \xrightarrow{k_1} G$ de la première étape détermine la vitesse de la réaction.

L'étape déterminante n'implique cependant rien en ce qui concerne le maximum le plus élevé dans un diagramme énergie libre, sentier réactionnel *.
Le fait que l'étape déterminante n'est pas nécessairement celle qui a l'énergie d'activation la plus grande provient simplement du fait que les diagrammes énergie libre, sentier réactionnel ne donnent des informations que sur des constantes de vitesse et pas sur des vitesses.
Le diagramme de la figure 1 décrit le cas où $k_2 \gg k_{-1}$, par exemple $k_2/k_{-1} = 100$.
Dans ce cas particulier, si [C] / [F] = 0.01, k_2 [C] = k_{-1} [F].

Le diagramme de la figure 1 peut s'appliquer à la fois au cas où la première étape est l'étape déterminante ([C] / [F] $\gg$ 0.01, auquel cas k_2 [C] $\gg$ k_{-1} [F]) et au cas où la deuxième étape est l'étape déterminante ([C] / [F] $\ll$ 0.01, auquel cas k_2 [C] $\ll$ k_{-1} [F]).

De même, le diagramme de la figure 2 décrit le cas où $k_2 \ll k_{-1}$, par exemple k_2/k_{-1} = 0.01. Dans ce cas particulier, la première étape sera l'étape déterminante si [C] / [F] $\gg$ 100. La deuxième étape sera l'étape déterminante lorsque [C] / [F] $\ll$ 100.

** Ceci est une autre erreur, assez répandue dans les manuels de chimie, [qui a été discutée récemment par D. Kost et A. Pross,* Education in chemistry, *(1977),* 14 *(3), 87], ainsi que le montre par exemple l'extrait (V) suivant :*

(V) «A + B ⟶ C (a)
C + D ⟶ E (b)
E + F ⟶ G (c)
G + H ⟶ P (d)

If step (b) is the slowest step of the mechanism, the rate of the overall reaction for the formation of P will be the rate of the step C + D ⟶ E.
From this, it may be inferred that the slowest step in a reaction sequence has the highest activation energy.»
(L.A. Hiller, R.H. Herber, Principles of chemistry, McGraw Hill, 1960.

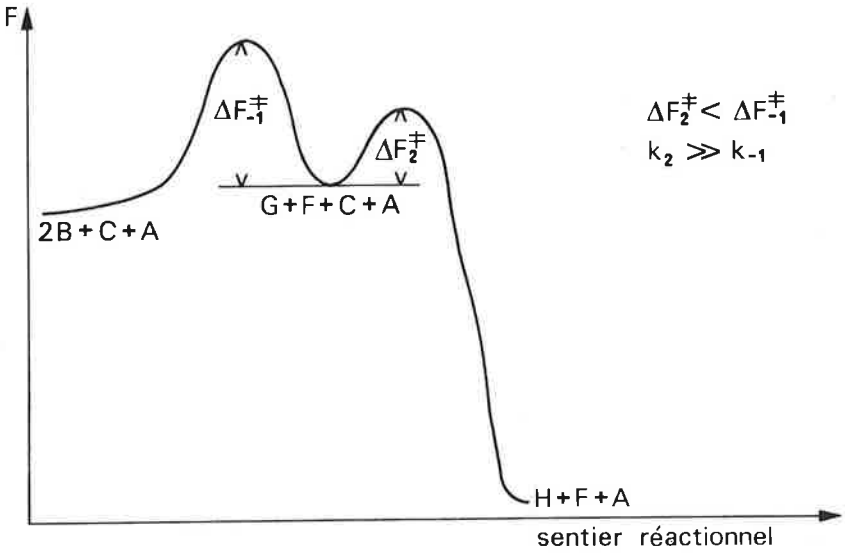

Figure 1. Diagramme énergie libre, sentier réactionnel pour le cas $k_2 \gg k_{-1}$. La première étape n'est pas nécessairement l'étape déterminante.

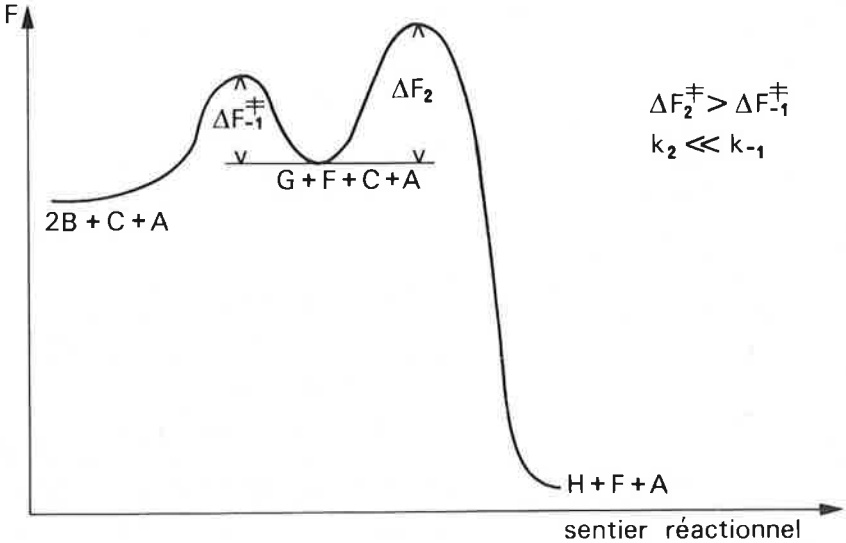

Figure 2. Diagramme énergie libre, sentier réactionnel pour le cas $k_2 \ll k_{-1}$. La deuxième étape n'est pas nécessairement l'étape déterminante.

Conclusion

En résumé, écrire $G + C \xrightarrow{k_2} H$, lent est au mieux un abus de langage et exprime en fait que la vitesse de disparition de l'intermédiaire G par le chemin $G + C \xrightarrow{k_2} H$ (k_2 [G] [C]) est plus petite que la vitesse de disparition de l'intermédiaire G par le chemin $G + F \xrightarrow{k_{-1}} B + B$ (k_{-1} [G] [F]). Écrire $G + C \xrightarrow{k_2} H$, lent ne signifie assurément pas que cette étape est la plus lente de toutes les étapes.

Écrire $H + A \xrightarrow{k_3} E$, rapide est toujours faux puisque la vitesse de la dernière étape ne peut être qu'égale à (système stationnaire) ou plus petite que (système non stationnaire) les vitesses des étapes précédentes.

Écrire $H + A \xrightarrow{k_3} E$, étape déterminante est toujours faux pour un système stationnaire puisque la vitesse de la réaction, c'est-à-dire k_1k_2 $[B]^2$ [C]/(k_{-1}[F] + k_2 [C]) n'est jamais fonction ni de k_3, ni de [A]. En d'autres termes, comme l'intermédiaire H ne disparaît que par une voie ($H + A \xrightarrow{k_3} E$), il est impossible de comparer cette vitesse de disparition avec celle d'un autre mode de disparition de H. Cette étape ne peut donc jamais devenir l'étape déterminante. Pour un système stationnaire, l'étape déterminante est la première étape non-réversible après la dernière étape réversible ou une étape qui précède cette étape non réversible, mais jamais une étape qui la suit *.

** Il est donc assez facile de montrer que, dans l'exemple (V) de Hiller et Herber et dans l'hypothèse de la stationnarité, la deuxième étape ne peut jamais être l'étape déterminante, puisque la vitesse de cette réaction est toujours égale à k[A][B], si k est la constante de vitesse de la première étape.*

Remerciements.

Nous tenons à remercier les Professeurs G. Huybrechts, J. Nasielski et E. Vander Donckt et le Dr. R. Willem pour leurs remarques pertinentes qui nous ont permis d'améliorer considérablement notre manuscrit.

Sur certaines inexactitudes dans des ouvrages universitaires pour l'enseignement de la chimie *

par Jozef Hurwic
(Laboratoire de diélectrochimie, Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3)

Au cours d'un enseignement non correct les étudiants peuvent facilement prendre des mauvaises habitudes dont ils se débarassent difficilement par la suite. On peut, dans des livres, supprimer certaines considérations trop compliquées mais ce qu'on traite doit être fait avec une rigueur parfaite. Malheureusement, on ne respecte pas toujours cette exigence, aussi bien dans des ouvrages français que ceux anglo-saxons, allemands, russes, polonais etc... Je veux en donner quelques exemples :

1. Dans la majorité des livres de chimie physique ou générale que j'ai consultés, dans le chapitre traitant de la théorie cinétique des gaz, la distribution des vitesses des molécules gazeuses est figurée par un graphique ambigu (Figure 1) représentant N_v (nombre des molécules, dans un ensemble de N molécules, se déplaçant à la vitesse v) en fonction de v.

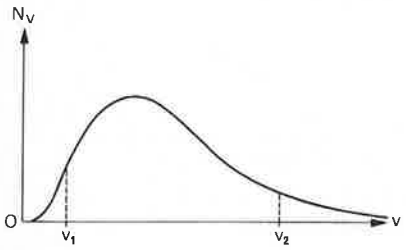

Figure 1.

Prenons en considération un intervalle de vitesses entre v_I et v_{II}. Pour chaque vitesse de cet intervalle on peut, sur le graphique, trouver la valeur déterminée de N_v. Mais entre v_I et v_{II} il y a un nombre infini de différentes valeurs de v mais un nombre fini de molécules. Certaines vitesses ne sont donc pas représentées et la courbe est discontinue. L'intégrer comme telle est un non-sens évident.

Pour éviter ce désaccord, je propose, le procédé suivant. Sur l'axe des vitesses je porte les valeurs v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6,... avec un intervalle $\Delta v = ct$ (Figure 2). Pour chacun des intervalles entre v_1 et v_2, entre v_2 et v_3, entre v_3 et v_4, etc. je porte sur l'axe des ordonnées la fraction $\frac{\Delta N}{N}$ où ΔN

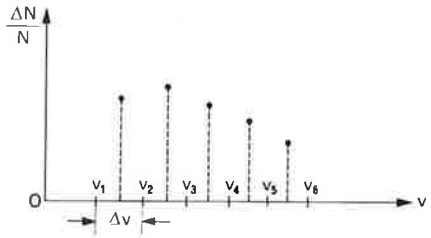

Figure 2.

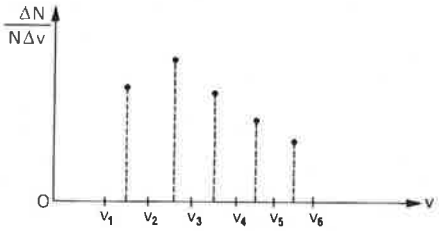

Figure 3.

représente le nombre de molécules se déplaçant avec des vitesses comprises dans l'intervalle Δv. J'obtiens un ensemble discontinu des valeurs. Je peux ensuite diviser chaque ordonnée par la constante Δv (Figure 3). Les nouvelles valeurs sont proportionnelles aux précédentes. Le caractère de l'image graphique ne change donc pas. Je construis maintenant les rectangles de largeur Δv et de hauteur $\frac{\Delta N}{N.\Delta v}$, ainsi l'aire est $\frac{\Delta N}{N}$ (Figure 4). Puis en tenant compte du fait que le nombre total N des molécules est très grand et que, par conséquent, toutes les valeurs de v sont possibles, je trouve :

$$\lim_{\Delta v \to 0} \frac{\Delta N}{N.\Delta v} = \frac{1}{N}\frac{dN}{dv}$$

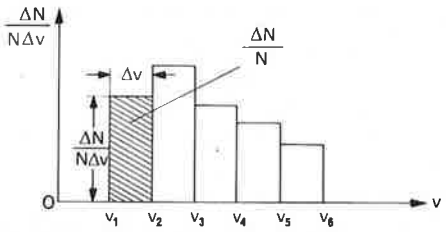

Figure 4.

La courbe en escalier se transforme en courbe continue (Figure 5). L'aire comprise entre cette courbe, l'axe des vitesses et les ordonnées aux points v_I et v_{II} donne la fraction $\frac{\Delta N}{N}$ des molécules se déplaçant aux vitesses comprises entre v_I et v_{II}. On peut calculer cette fraction par intégration de la fonction Maxwell-Boltzmann.

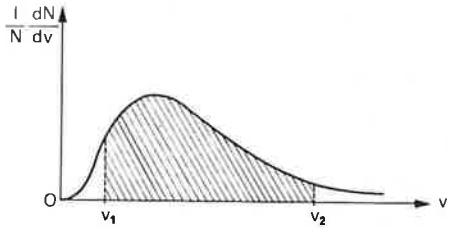

Figure 5.

2. On peut rencontrer beaucoup de malentendus en ce qui concerne l'interprétation de la règle des phases, pour laquelle, entre parenthèses, l'appellation théorème, me semble, plus convenable parce que cette relation se démontre rigoureusement. Même la définition de la phase souvent n'est pas correcte. On définit la phase comme un milieu continu, du point de vue macroscopique, qui présente les mêmes propriétés physiques en tous points et qui est séparé des autres parties du système par une frontière visible. Mais un tel milieu ne peut exister dans le champ de gravitation auquel nous sommes soumis. A cause de la pesanteur il s'établit un gradient vertical de la masse volumique. Alors, à deux altitudes différentes, on doit observer deux valeurs différentes aussi de toutes les autres grandeurs physiques, comme, par exemple, l'indice de réfraction ou la constante diélectrique. Il faut donc, pour la phase réelle, élargir la condition concernant les propriétés aux différents points : il suffit d'exiger que la grandeur considérée varie continuellement à l'intérieur de la phase d'un point à l'autre et subit une discontinuité en traversant la frontière entre les deux phases.

3. On parle souvent, pour les réactions nucléaires, de la transformation de la masse en énergie ou inversement, ce qui n'est pas exact.
Considérons, par exemple, la transformation d'un noyau A en un noyau A' avec l'émission d'un photon γ (isomérisation nucléaire radioactive) :

$$A \longrightarrow A' + \gamma.$$

La masse $m_{A'}$ du noyau A' est, naturellement, inférieure à la masse m_A du noyau A. Mais on ne peut pas dire que la différence de masses $m_A - m_{A'}$ se transforme en énergie du photon γ. La loi de conservation de la masse aussi bien que la loi de conservation de l'énergie y sont respectées.

**Texte en abrégé de l'exposé présenté, le 30 août 1977, à Ljubljana (Yougoslavie) au Séminaire européen sur l'éducation chimique.*