

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Cours CC3 – J. Joubert



► Plan du cours

1. Actes élémentaires

- 1.1. Du macroscopique au microscopique
- 1.2. Aspects énergétiques

2. Mécanismes

- 2.1. Mécanismes par stade
- 2.2. Mécanismes en chaîne
- 2.3. Catalyse

3. Approximations pour l'étude des mécanismes

- 3.1. Approximation de l'état quasi-stationnaire
- 3.2. Étape cinétiquement déterminante
- 3.3. Étude d'une réaction par stade
- 3.4. Étude d'une réaction en chaîne

► Compétences spécifiques

- Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire.
- Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé (état de transition).
- Exprimer la loi de vitesse d'un acte élémentaire.
- Tracer le profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs.
- Utiliser les résultats d'une méthode numérique pour mettre en évidence les approximations de l'étape cinétiquement déterminante ou de l'état quasi-stationnaire.
- Établir la loi de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple en utilisant éventuellement les approximations classiques.

J. JOUBERT – COURS CC3 – MÉCANISMES RÉACTIONNELS



1. Actes élémentaires

1.1. Du macroscopique au microscopique

Des réactions que se ressemblent peuvent avoir des cinétiques très différentes

Exemple : réactions de substitution en solution aqueuse

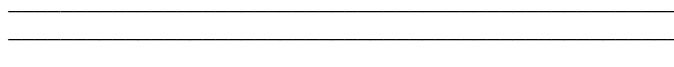


ATTENTION ! L'équation de la réaction ne représente pas les processus microscopiques.

Définition : on appelle **acte élémentaire** un processus microscopique qui décrit la collision des particules (molécules, ions, atomes) et les échanges d'électrons (modifications des liaisons, transfert d'un seul électron).

On écrit les actes élémentaires comme des équations de réaction en précisant le sens du processus par une flèche \rightarrow .

Exemple :



$t\text{BuCl} + \text{HO}^- = t\text{BuOH} + \text{Cl}^-$ représente une transformation qui se fait en plusieurs actes élémentaires. C'est une réaction complexe.

Définition : on appelle **mécanisme réactionnel** l'ensemble des actes élémentaires qui décrivent une réaction complexe.

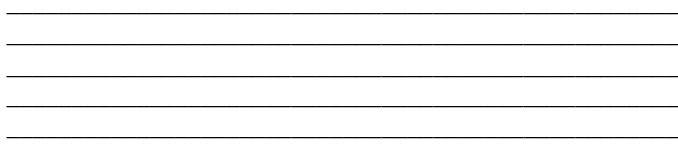
Exemple : mécanisme de $t\text{BuCl} + \text{HO}^- = t\text{BuOH} + \text{Cl}^-$

1.1. Du macroscopique au microscopique (suite)

Pour un acte élémentaire, les nombres stœchiométriques ont une réalité physique. Ils représentent le nombre de particules qui entrent réellement en collision.

ATTENTION ! On ne peut pas multiplier tous les coefficients d'un acte élémentaire.

Exemple :



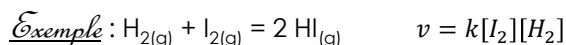
Définition : on appelle **molécularité** la somme des nombres stœchiométriques d'un acte élémentaire.

Propriété : les actes élémentaires obéissent à la loi de Van't Hoff.

Justification :



Remarque : ce n'est pas parce qu'une réaction obéit à la loi de Van't Hoff qu'elle est un acte élémentaire

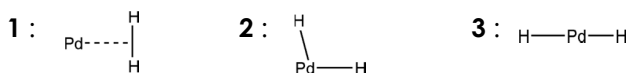
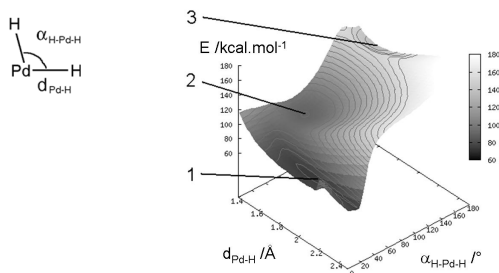


1.2. Aspects énergétiques

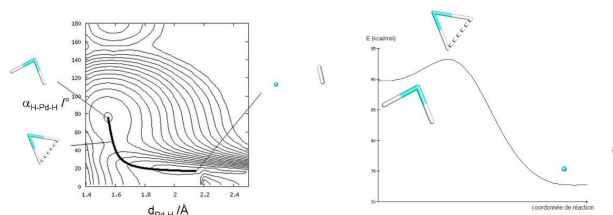
Les particules qui entrent en collision peuvent être décrites par :

- _____
- _____

Exemple : $\text{PdH}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Pd}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$



L'acte élémentaire va de **2** vers **1** en passant par le chemin de plus basse énergie :

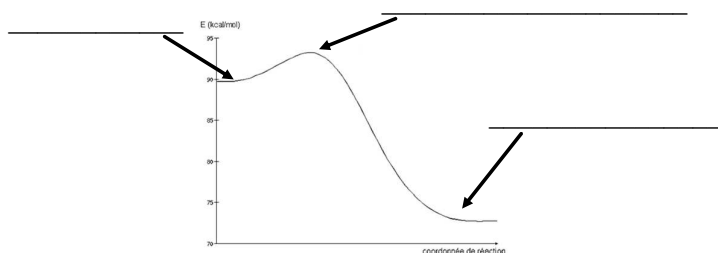


Définition : on appelle **coordonnée de réaction** (C.R.) l'abscisse curviligne le long du chemin de plus basse énergie.

Définition : le graphe $E_p = f(\text{C.R.})$ est appelé **profil réactionnel**.

1.2. Aspects énergétiques (suite)

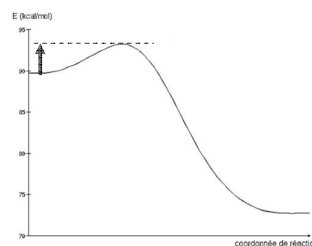
Définition : on appelle **état de transition** (ou **complexe activé**) la structure correspondant au maximum d'énergie sur le chemin de réaction.



Propriété :

On observe les propriétés de l'E.T. avec des méthodes très sensibles et très résolues en temps.

Lorsque les particules rentrent en collision, il faut qu'elles aient suffisamment d'énergie pour réagir. C'est l'**énergie d'activation**.



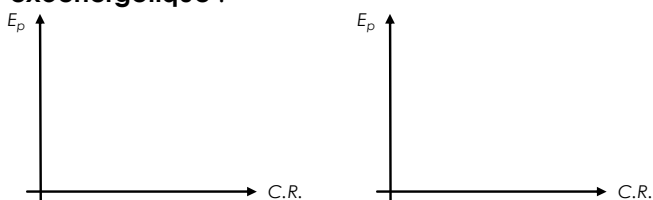
Pour apporter de l'énergie, on peut chauffer le système.

Rappel : loi d'Arrhénius _____

Remarque : si l'énergie d'activation est trop grande, la réaction ne peut pas se produire.

1.2. Aspects énergétiques (suite)

Un acte élémentaire peut être **endoénergétique** ou **exoénergétique** :



Si une réaction est une suite de deux actes élémentaires, on peut tracer le profil réactionnel suivant :



J. JOUBERT – COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

Définition : on appelle **intermédiaire de réaction** un minimum entre deux états de transition.

Propriété : un intermédiaire de réaction a une durée de vie suffisamment longue pour être isolé

Exemple :

7

2. Mécanismes

Rappel : on appelle **mécanisme réactionnel** l'ensemble des actes élémentaires qui décrivent une réaction complexe.

Le mécanisme fait apparaître tous les intermédiaires réactionnels.

Il existe plusieurs types de mécanismes

2.1. Mécanisme par stade

Définition : on appelle **mécanisme par stade** un mécanisme avec un nombre fini d'actes élémentaires.

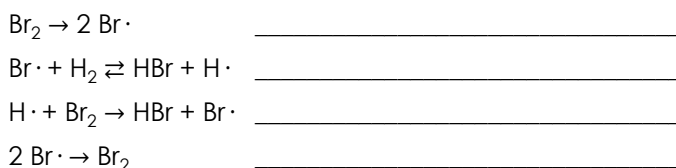
Les intermédiaires réactionnels créés par un acte sont consommés par un autre acte et ne sont pas régénérés par la suite.

Exemple :

2.2. Mécanismes en chaîne

Définition : on appelle **mécanisme en chaîne** un mécanisme comportant théoriquement un nombre infini d'étapes. Les intermédiaires réactionnels consommés sont régénérés au cours d'un cycle

Exemple : $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} = 2 \text{HBr}_{(g)}$



J. JOUBERT – COURS CC3 – 2. MÉCANISMES

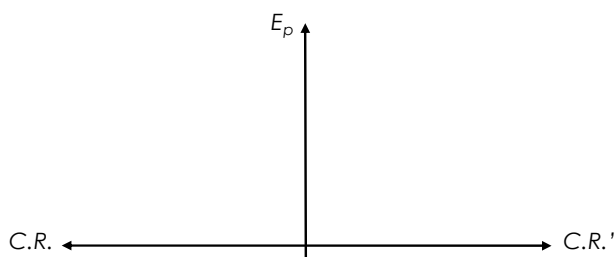
8

2.3. Catalyse

Définition : on appelle **catalyseur** un constituant physico-chimique qui accélère la réaction sans apparaître comme réactif dans l'équation de réaction.

La **catalyse** est le processus qui utilise un catalyseur pour accélérer une réaction.

Propriété : un catalyseur modifie le profil réactionnel et abaisse les barrières d'activation.

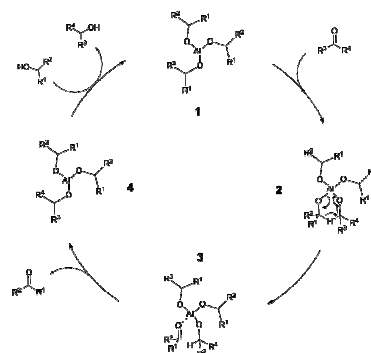


J. JOUBERT – COURS CC3 – 2. MÉCANISMES

Exemples :

► Catalyse acide

► Catalyse par un complexe métallique



9

3. Approximations pour l'étude des mécanismes

Les mécanismes permettent d'exprimer la loi de vitesse de la réaction : la vitesse globale est reliée à la vitesse des actes élémentaires.

Rappel : les actes élémentaires respectent la loi de Van't Hoff.

Les calculs sont parfois difficiles et inutiles : on fait des **approximations**.

3.1. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Principe de Bodenstein ou **AEQS** : si un intermédiaire réactionnel (IR) est formé difficilement et consommé facilement, sa vitesse de disparition est quasiment égale à sa vitesse de formation :

Profil réactionnel correspondant :



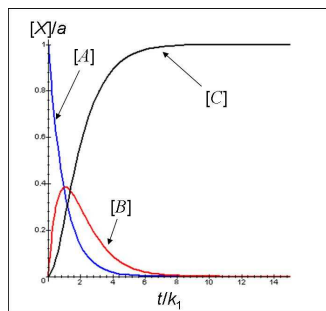
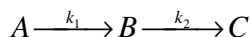
L'approximation est valable si _____

Ce cas a été étudié dans le cours CC2 – Cinétique formelle (§ 2.2.)

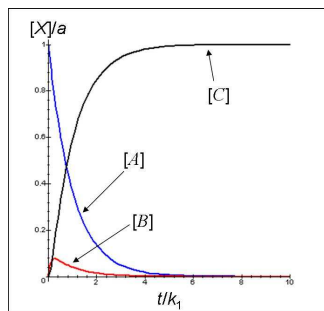
J. JOUBERT – COURS CC3 – 3. APPROXIMATIONS POUR L'ÉTUDE DES MÉCANISMES

10

3.1. Approximation de l'état quasi-stationnaire (suite)



$$k_1/k_2 = 1,1$$



$$k_1/k_2 = 0,1$$

ATTENTION ! L'AEQS ne s'applique pas au intermédiaire réactionnels impliqués dans les équilibres rapides (car ils sont formé facilement).

Ordres de grandeur :

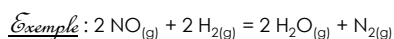
Pour un rapport $k_1/k_2 = 0,01$, on peut évaluer la différence d'énergie d'activation :

3.2. Étape cinétiquement déterminante

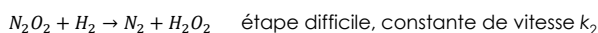
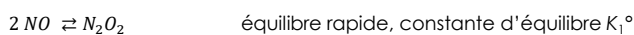
Lorsqu'un acte élémentaire est très lent, il impose sa vitesse à la réaction.

Définition : un acte est élémentaire lent qui impose la vitesse de la réaction est appelé **étape cinétiquement déterminante** (e.c.d.).

Comme l'e.c.d. est un acte élémentaire, elle suit la loi de Van't Hoff, donc sa vitesse s'exprime facilement. Ceci permet de calculer la vitesse globale.

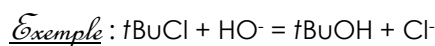


Mécanisme :



$$v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = k_2K_1^\circ[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

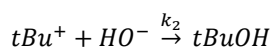
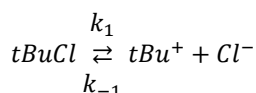
3.3. Étude d'une réaction par stade



Conditions expérimentales :

- ▶ en milieu aqueux
- ▶ HO^- en excès.

Mécanisme :

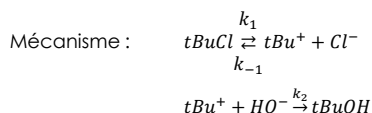


Comparaison des constantes de vitesse :

$$k_1 \ll k_{-1} \ll k_2$$

3.3. Étude d'une réaction par stade (suite)

Équation de réaction : $tBuCl + HO^- \rightarrow tBuOH + Cl^-$



On cherche la loi de vitesse à l'aide de sa définition :

$$v = \underline{\hspace{5cm}}$$

Critère de choix de la définition de vitesse :

Expression de la vitesse :

$$v = \underline{\hspace{5cm}}$$

ATTENTION ! Dans la loi de vitesse, il ne doit pas y avoir de concentration d'intermédiaires réactionnels.

⇒ on doit exprimer $[tBu^+]$ en fonction des concentrations des réactifs et produits.

$k_1 \ll k_{-1} \ll k_2$ donc tBu^+ est formé lentement par l'étape n°1 et il disparaît rapidement par les étapes n°-1 et n°2 : on peut appliquer l'AEQS à tBu^+ .

$$\underline{\hspace{5cm}}$$

3.3. Étude d'une réaction par stade (suite)

On exprime $\frac{d[tBu^+]}{dt}$ à l'aide du mécanisme et de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d[tBu^+]}{dt} =$$

$$\frac{d[tBu^+]}{dt} =$$

$$\Rightarrow [tBu^+] =$$

$$\therefore v = k_2[tBu^+][HO^-]$$

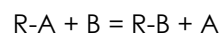
$$\Rightarrow v =$$

Approximation supplémentaire :

$$k_1 \ll k_{-1} \ll k_2 \Rightarrow v \approx k_1[tBuCl]$$

La réaction est d'ordre 1. C'est un exemple de **substitution nucléophile S_N1** .

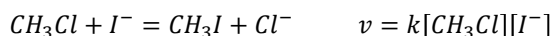
Substitution = échange d'un groupe d'atome par un autre groupe d'atome



Nucléophile = molécule, atome ou ion qui est attiré par les noyaux (charges positives).

Exemple : HO^- , CN^- , Cl^-

Autre substitution nucléophile : **S_N2**

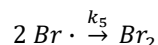
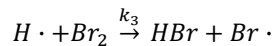
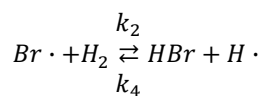


La réaction se fait en un seul acte élémentaire : elle suit la loi de Van't Hoff.

3.4. Étude d'une réaction en chaîne

Équation de la réaction : $H_{2(g)} + Br_{2(g)} = 2 HBr_{(g)}$

Mécanisme : $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2 Br \cdot$



Choix de la définition de vitesse :

Expression de la vitesse :

Substitution des concentrations des intermédiaires réactionnels :

► AEQS pour $H \cdot$:

► AEQS pour $Br \cdot$:

► Expression des concentrations des intermédiaires réactionnels :

3.4. Étude d'une réaction en chaîne (suite)

Expression de la loi de vitesse :

Remarque :

- La réaction n'a pas d'ordre.
- Il existe un ordre initial :
