

## Chapitre 6 – Cinétique Microscopique : mécanismes réactionnels

### Introduction

Au chapitre précédent, nous avons décrit la cinétique macroscopique, permettant de déterminer l'ordre d'une réaction.

Si l'on regarde les résultats expérimentaux suivants :

- $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  suit une cinétique d'ordre simple 2 :

$$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]$$

- $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  suit une cinétique sans ordre :

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

Ces deux réactions ont une équation macroscopique identique mais une loi cinétique différente.

Pour expliquer cela, il faut compléter l'approche macroscopique par une approche microscopique.

L'approche macroscopique consiste à travailler avec des quantités de matière de l'ordre de la mole, soit environ  $10^{23}$  molécules, et nous traduisons une simple conservation de la matière à travers une équation bilan. L'approche microscopique examine le comportement d'une molécule lors de ce que l'on appelle une réaction chimique : le mécanisme réactionnel est la superposition des divers processus à l'échelle microscopique dont la superposition conduit à l'équation bilan. Ces divers processus sont appelés actes élémentaires.

### I. Acte élémentaire

#### 1. Définitions

On appelle processus élémentaire ou acte élémentaire une réaction pour laquelle l'équation bilan traduit la réalité microscopique, c'est-à-dire la transformation à l'échelle des molécules.

#### 2. Propriétés

Au cours d'un acte élémentaire, le nombre de réactifs intervenant dans le processus est appelé **molécularité**.

Exemple : soit l'acte élémentaire suivant :  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ .

La molécularité de cet acte élémentaire vaut 2 : il fait intervenir la collision de 2 molécules de  $\text{NO}_2$  en tant que réactifs.

**Un acte élémentaire vérifie en général les conditions suivantes :**

- Il ne fait intervenir qu'un petit nombre de molécules afin que la probabilité d'une collision simultanée soit non négligeable : en pratique un acte élémentaire met en jeu 1, 2 ou 3 molécules au maximum. La probabilité de rencontre de quatre molécules est nulle.

Exemple :

- 1 molécule :  $\text{tBuCl} \rightarrow \text{tBu}^+ + \text{Cl}^-$  (réaction unimoléculaire)
- 2 molécules :  $\text{H}_3\text{C-Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C-OH} + \text{Cl}^-$  (réaction bimoléculaire)
- 3 molécules :  $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}^*$  (réaction trimoléculaire ;  $\text{M}^*$  représente la molécule M dans un état excité, M capte l'énergie libérée au cours de la réaction et passe à l'état excité  $\text{M}^*$ ).

- Il ne fait intervenir qu'un nombre restreint de modification de liaisons : en pratique la rupture d'une ou deux liaisons. En effet, la probabilité de rupture simultanée de plusieurs liaisons est très faible et demande beaucoup d'énergie.

Exemple :

- La rupture d'une liaison :  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{Cl} \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$
- La création d'une liaison :  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}^+ + \text{HO}^- \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}$
- Une rupture et une création de liaison simultanées :  $\text{H}^\bullet + \text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow \text{H}-\text{Cl} + \text{Cl}^\bullet$

**Loi de vitesse**

Un acte élémentaire **admet toujours un ordre** et suit la **loi de Van't Hoff** : pour un acte élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques (et donc l'ordre global est égal à la molécularité de l'acte).

Exemple : on considère la réaction de substitution nucléophile :  $\text{H}_3\text{C}-\text{Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{OH} + \text{Br}^-$

Elle se déroule en un seul acte élémentaire qui se fait via une rupture et une création de liaison simultanées.

Etant donné qu'il n'y a qu'un seul acte élémentaire, l'équation bilan ci-dessus traduit directement la réalité microscopique de la réaction.

Ce processus suit la loi de Van't Hoff, il admet une cinétique d'ordre global 2 (car molécularité 2) avec un ordre partiel de 1 par rapport à chaque réactif :

$$v = k[\text{H}_3\text{C}-\text{Br}][\text{HO}^-]$$

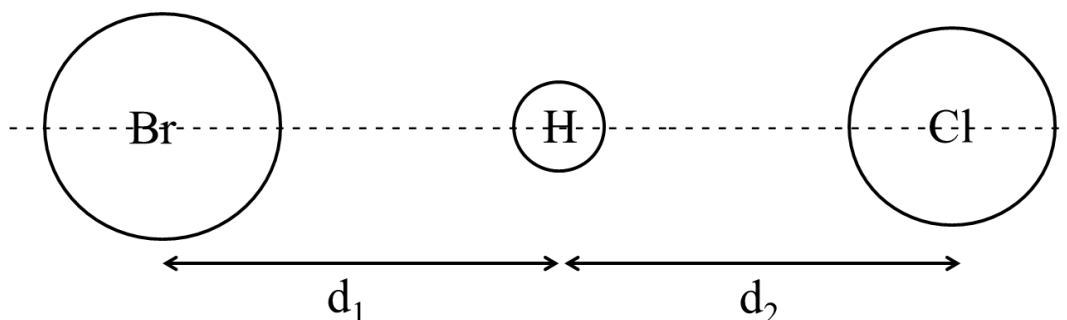
Remarque : on ne peut pas prédire (à priori) si une réaction est un acte élémentaire à partir de l'équation bilan, par contre certains indices permettent d'affirmer qu'une réaction n'est pas un acte élémentaire (si la réaction fait intervenir 4 molécules par exemple, alors elle n'est pas un acte élémentaire).

### 3. Aspect énergétique : profil réactionnel

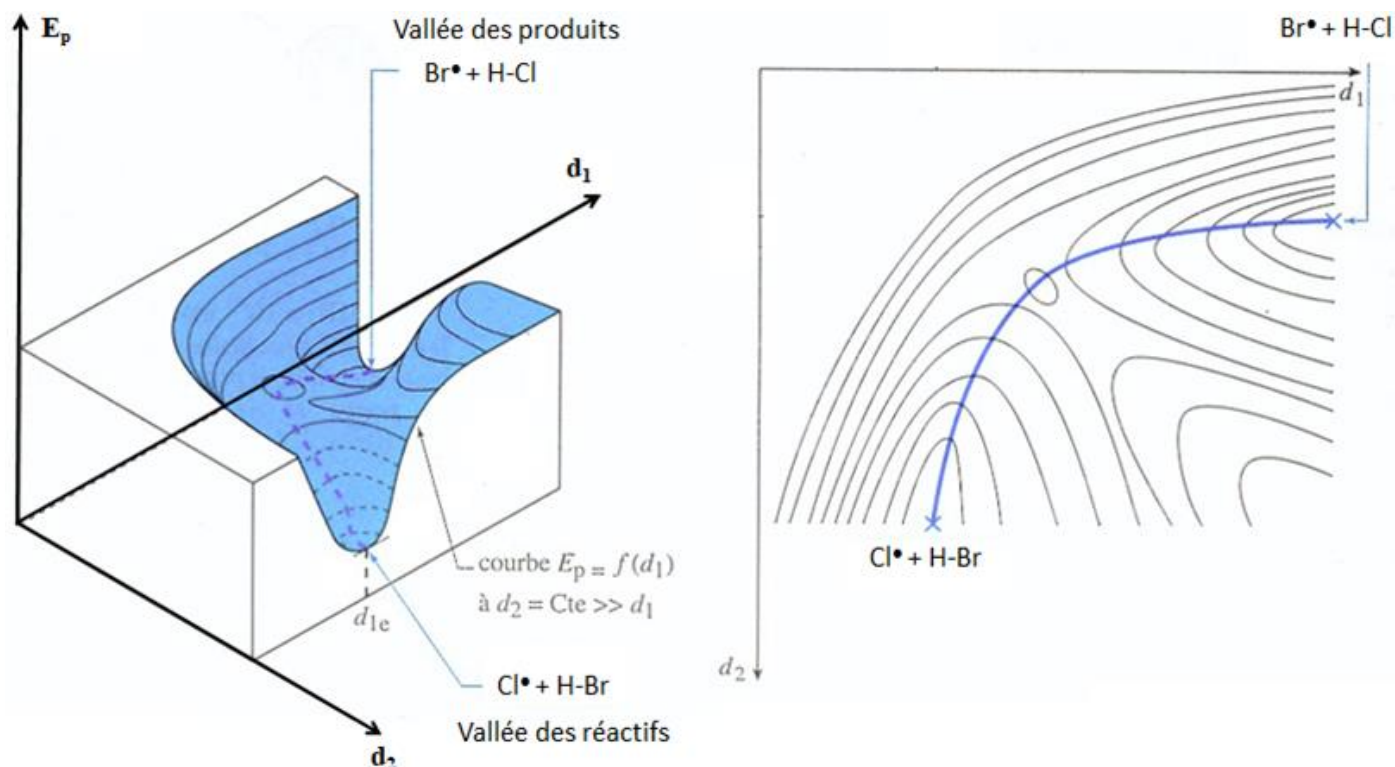
Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'évolution de l'énergie d'un système lors d'un acte élémentaire. Nous verrons dans le prochain chapitre que connaître l'évolution de cette énergie permet de mieux comprendre un résultat expérimental, voir plus : le prédire.

#### a. Origine

On s'intéresse à l'acte élémentaire :  $\text{Cl}^\bullet + \text{H}-\text{Br} \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{H}-\text{Cl}$ . Pour simplifier l'étude, on suppose que les 3 atomes restent alignés au cours du processus :  $\text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ . **Au cours de ce processus, l'énergie potentielle du système va dépendre de la distance entre les trois atomes :**



Connaissant l'expression de l'énergie potentielle entre deux atomes, on peut représenter en 3D l'énergie potentielle totale du système, dépendant des distances  $d_1$  et  $d_2$  : on obtient une surface d'énergie potentielle.



Sur le graphique de gauche (ci-dessus), on observe deux vallées : celles des réactifs et des produits, qui correspondent à des minima locaux. Pour passer de l'une à l'autre, il faut franchir un col : une barrière énergétique. Le graphique de gauche représente une vue du dessus.

Pour passer des réactifs aux produits, le chemin le plus probable à travers cette vallée est celui qui correspond à la barrière énergétique la plus basse. On l'appelle **chemin réactionnel**. L'abscisse curviligne du chemin réactionnel est appelé coordonnée de réaction (ou coordonnée réactionnelle), notée CR.

Si une réaction est renversable (se fait dans les deux sens), alors il est possible de faire des « aller-retour » sur le chemin réactionnel : on fait une réaction dans un sens, puis dans l'autre etc...

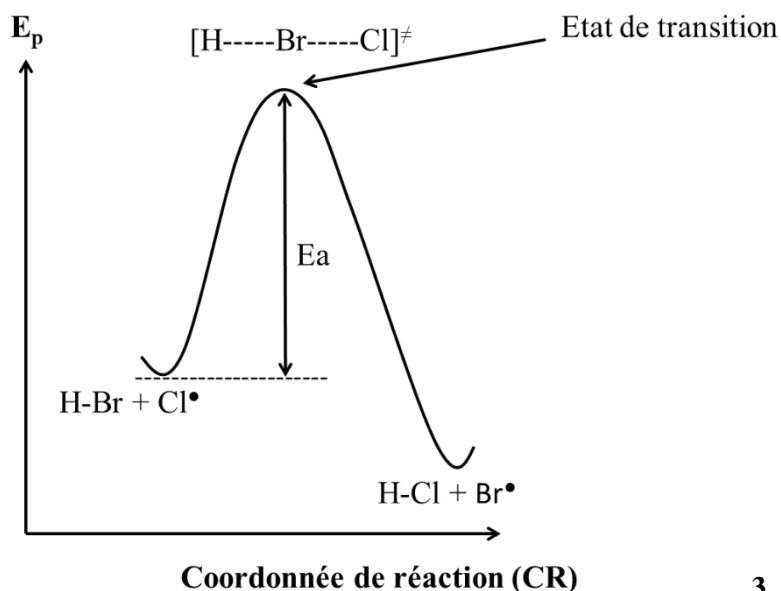
Cette représentation en 3D n'est pas pratique à lire / faire, et seul le chemin réactionnel nous intéresse. On représente alors **l'énergie potentielle du système en fonction de la coordonnée de réaction** : c'est le **profil énergétique** (ou profil réactionnel) de la réaction.

On appelle **état de transition**, l'état correspondant à un maximum local d'énergie potentielle.

On appelle **énergie d'activation**, la différence d'énergie entre l'état initial et l'état de transition.

L'énergie d'activation est l'énergie à fournir pour faire la réaction. C'est l'énergie nécessaire pour franchir le col.

Cette énergie d'activation est la même que celle définie dans la loi d'Arrhénius.



### b. Caractéristiques de l'état de transition

Cet état correspond à un maximum local d'énergie potentielle, dont la structure n'est pas exactement connue. Dans l'exemple choisi, cet état correspond à une situation où la liaison Br-H est partiellement rompue et la liaison H-Cl partiellement formée.

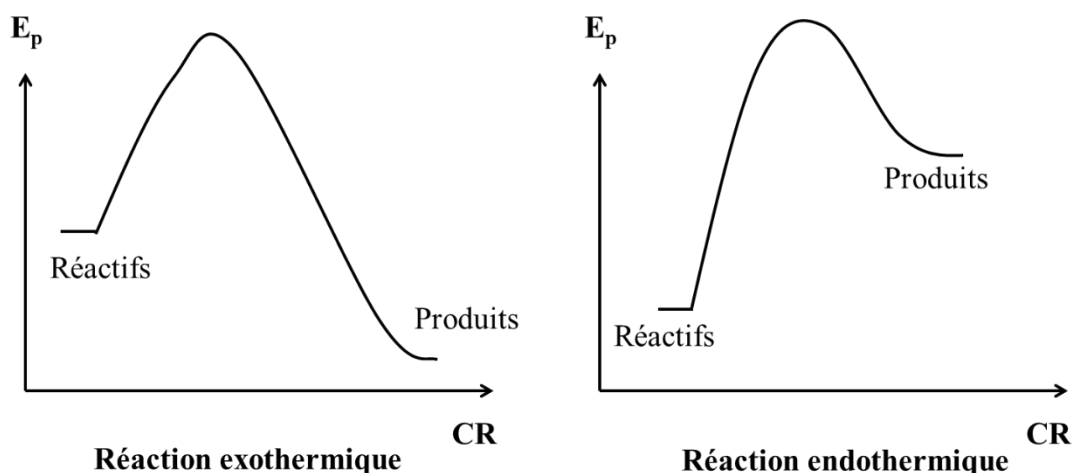
On utilise une représentation entre crochet avec le symbole  $\neq$  :  $[\text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}]^\ddagger$

L'état de transition a une durée de vie extrêmement courte (de l'ordre de  $10^{-13}\text{s}$ ), si courte qu'on ne peut pas l'isoler.

### c. Réactions exothermiques et endothermiques

On définit des processus exothermiques et endothermiques.

- Exothermique : l'énergie potentielle des produits est inférieure à celle des réactifs (le système libère de l'énergie au cours de la réaction).
- Endothermique : l'énergie potentielle des produits est supérieure à celle des réactifs (le système consomme de l'énergie au cours de la réaction)



### 4. Exemple de la $\text{S}_{\text{N}}2$

On considère la réaction  $\text{H}_3\text{C-Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C-OH} + \text{Cl}^-$

La réaction se produit en un seul acte, avec rupture de la liaison C-Cl et formation de la liaison C-OH de façon simultanée.

D'après la loi de Van't Hoff :  $v = k[\text{H}_3\text{CCl}][\text{HO}^-]$ .

C'est une réaction de substitution nucléophile, avec un ordre global de 2 : c'est une  $\text{S}_{\text{N}}2$  (substitution nucléophile d'ordre 2).

La liaison C-Cl est polarisée : charge  $\delta_+$  sur le carbone, charge  $\delta_-$  sur le chlore. L'ion  $\text{HO}^-$  va attaquer le centre positif de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  : le carbone.

Le mécanisme se déroule de la façon suivante :  $\text{HO}^-$  attaque la molécule  $\text{H}_3\text{CCl}$  en s'approchant de celle-ci dans une direction opposée à celle de l'atome Cl : les trois atomes O, C et Cl sont alignés.

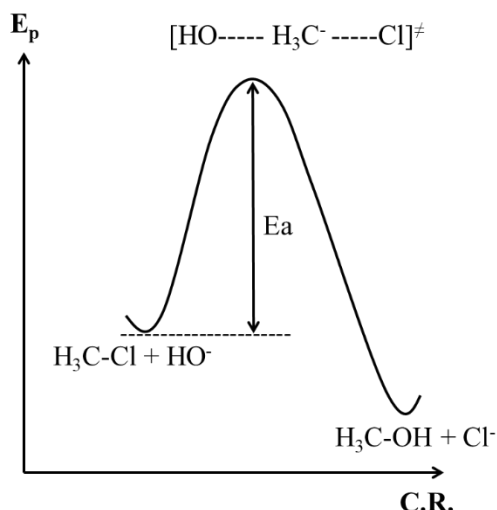
Au fur et à mesure que  $\text{HO}^-$  s'approche de C, la liaison O-C se forme, et la liaison C-Cl se rompt. On arrive alors à l'état de transition, où la liaison O-C est partiellement formée, et la liaison C-Cl partiellement rompue. L'atome de carbone est pentacoordiné.

Cet état de transition est très instable : si  $\text{HO}^-$  s'éloigne un peu, on retourne à l'état initial, si  $\text{Cl}^-$  s'éloigne un peu, on passe à l'état final.

Faisons un bilan énergétique des liaisons : C-Cl ( $D_{\text{C-Cl}} = 327 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est rompue, C-O ( $D_{\text{C-O}} = 358 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est formée :

$$D_{\text{C-Cl}} - D_{\text{C-O}} = -31 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La réaction est exothermique. **Le profil réactionnel a l'allure suivante :**



## II. De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel

### 1. Mécanisme

Nous avons jusqu'ici décrit des réactions chimiques qui se déroulent en un seul acte élémentaire, cependant beaucoup de réactions se font en plusieurs actes élémentaires.

Etablir le **mécanisme réactionnel** d'une réaction consiste à l'élucidation de tous les actes élémentaires se produisant.

Exemple : on considère la réaction  $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .

L'expérience montre que cette réaction se déroule en deux actes élémentaires :

- 1<sup>ère</sup> étape : deux molécules de  $\text{NO}_2(\text{g})$  se rencontrent :  

$$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$$
- 2<sup>ème</sup> étape :  $\text{NO}_3(\text{g})$  formé rentre en collision avec une molécule  $\text{CO}(\text{g})$  :  

$$\text{NO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

### 2. Intermédiaires réactionnels (IR)

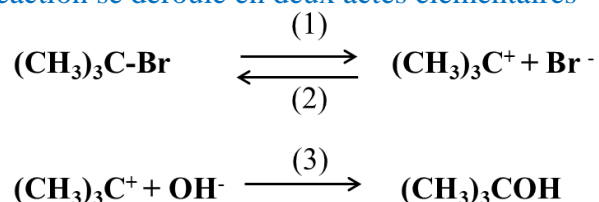
La réaction précédente se déroule en deux actes élémentaires : on voit qu'il y a l'espèce chimique  $\text{NO}_3(\text{g})$ , qui n'est ni un réactif ni un produit, qui apparaît puis disparaît. C'est un **intermédiaire réactionnel**.

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce formée au cours d'un acte élémentaire, puis consommée au cours d'un autre acte élémentaire. Cette espèce n'apparaît pas dans l'équation bilan de la réaction. Bien qu'elle soit présente dans le milieu réactionnel, elle n'est ni un produit, ni un réactif.

L'intermédiaire réactionnel n'apparaît pas dans le bilan de la réaction, cependant il apparaît dans le profil énergétique de la réaction : un IR correspond à un minima local d'énergie potentielle dans un profil énergétique.

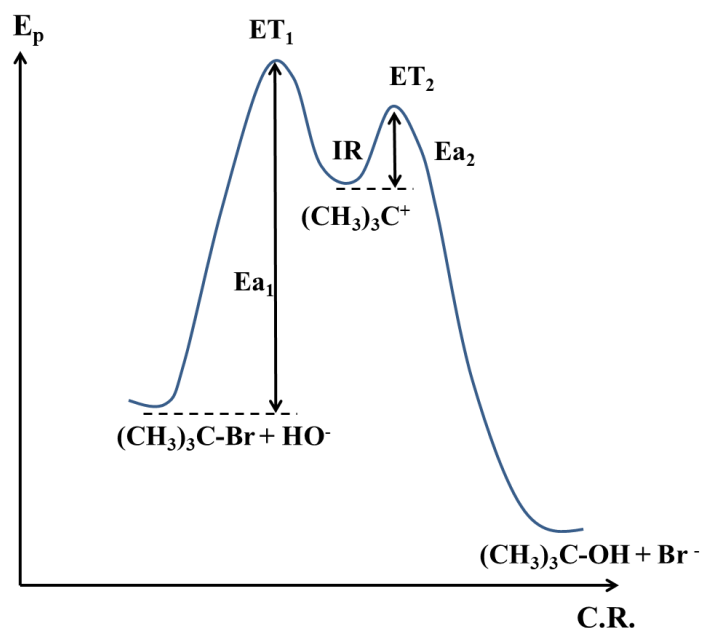
Exemple : substitution nucléophile d'ordre 1  $\text{S}_\text{N}1$

- Bilan :  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{Br} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH} + \text{Br}^-$
- **Mécanisme** : cette réaction se déroule en deux actes élémentaires



L'espèce  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}^+$  apparaît au cours du premier acte élémentaire et disparaît au cours du second. Elle n'apparaît pas dans l'équation bilan : ce n'est ni un réactif ni un produit, il s'agit d'un IR.

- Profil énergétique

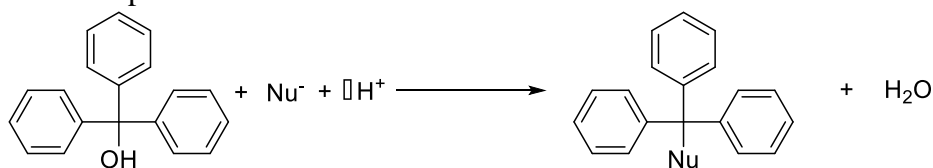


Comme le mécanisme se déroule en deux actes élémentaires, le chemin réactionnel passe par deux états de transitions, caractérisé par deux énergies d'activation différentes.

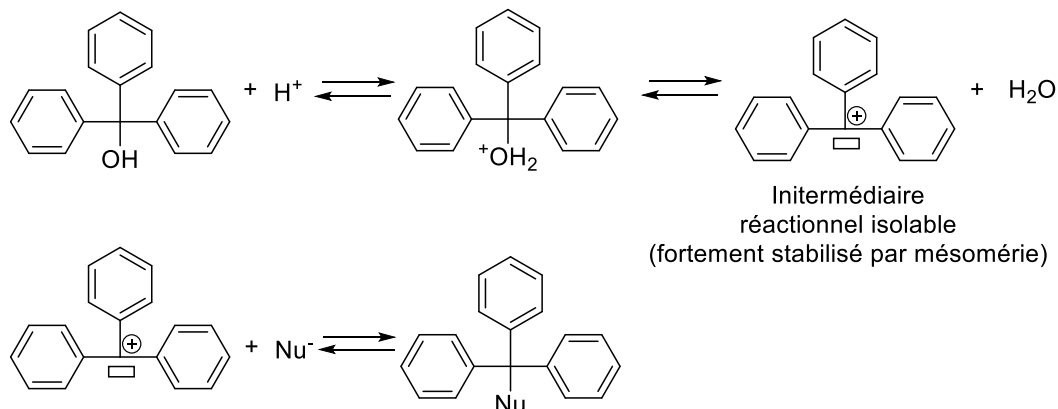
Remarque : dans les mécanismes, une double flèche  $\rightleftharpoons$  signifie que l'acte élémentaire est renversable, une simple flèche  $\rightarrow$  signifie que la réaction inverse est négligée car trop difficile.

Les intermédiaires réactionnels sont en générales des espèces peu stables, mais il est tout de même possible de les isoler sous certaines conditions (température basse ...).

Certains IR sont stables aux conditions atmosphériques, si bien qu'il est possible de les observer facilement : c'est le cas du carbocation triphénylméthyle, formé par déshydratation en milieu acide du triphényl méthanol. Expérience en classe :



Mécanisme



### III. Catalyse

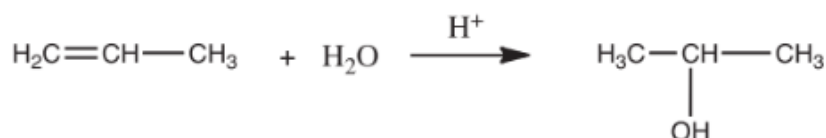
#### 1. Définition

Un catalyseur est une espèce chimique présente dans le milieu réactionnel qui permet d'accélérer la réaction sans en modifier l'état final.

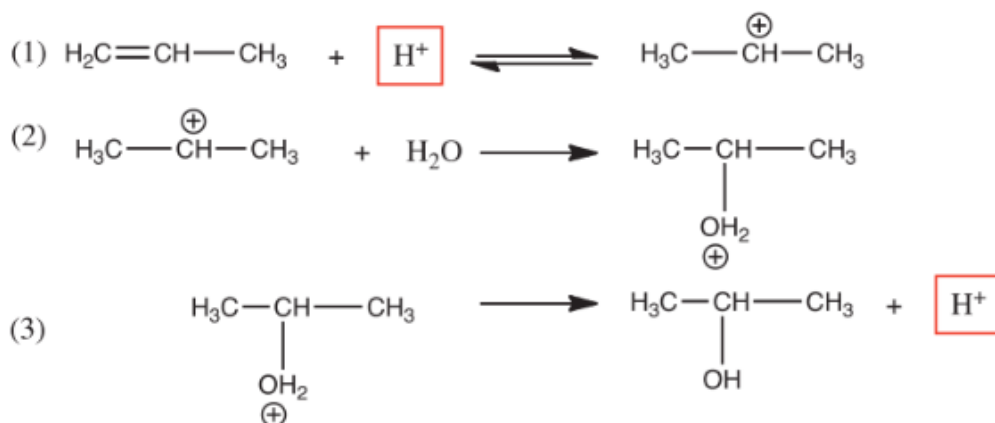
Le catalyseur n'apparaît pas dans le bilan de la réaction, mais il apparaît dans le mécanisme réactionnel : il est consommé puis régénéré au cours de la réaction.

#### Exemple : Hydratation du propène

Bilan :



Mécanisme : il s'agit d'un mécanisme qui se déroule en trois actes élémentaires.



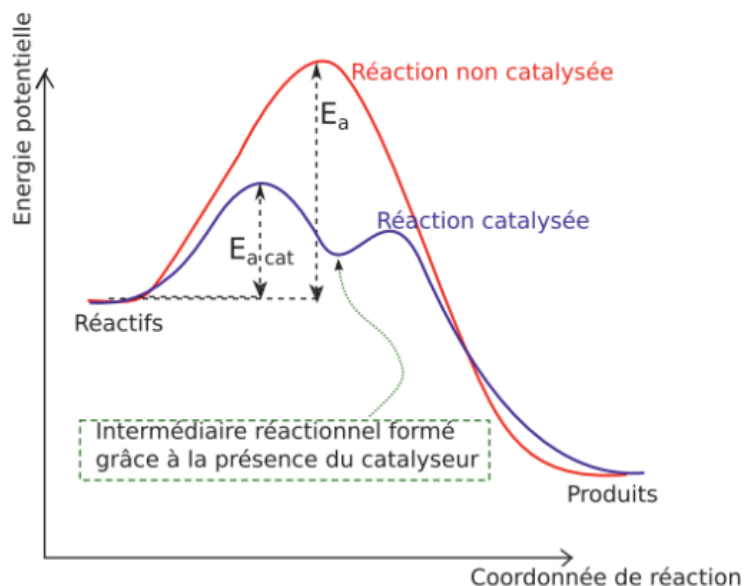
Dans l'exemple de l'hydratation du propène,  $\text{H}^+$  joue le rôle de catalyseur. On constate dans le mécanisme qu'il est bien consommé puis régénéré. Il n'apparaît pas dans l'équation bilan.

*Extrait du livre tout-en-un PCSI de Schott*

**Remarque** : les catalyseurs sont souvent indiqués au-dessus ou en dessous de la flèche de l'équation bilan.

#### 2. Profil réactionnel

Un catalyseur ne modifie ni l'état initial, ni l'état final de la réaction : il abaisse l'énergie d'activation, permettant d'accélérer la réaction.





### 3. Types de catalyse

On distingue plusieurs types de catalyse, selon la nature du catalyseur.

**La catalyse homogène** : le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs. C'est par exemple le cas d'une catalyse homogène acide, ou le catalyseur est l'ion  $H^+(aq)$ .

**La catalyse hétérogène** : le catalyseur est dans une phase différente que les réactifs. Par exemple le catalyseur est solide tandis que les réactifs sont en solution. Ce type de catalyse est très prisé par les industriels : il est aisé de récupérer le catalyseur en fin de réaction car celui-ci est dans une phase différente. De plus, la catalyse hétérogène permet en général l'emploi de conditions plus rudes (températures et pression plus élevées).

**La catalyse enzymatique** : cette catalyse est présente naturellement dans tout organisme vivant. Un (ou plusieurs) réactif(s) (appelé alors substrat) vient se lier à une enzyme qui présente une affinité spécifique pour un type de substrat. Il se forme alors un complexe enzyme-substrat, qui permet une réaction chimique spécifique de se faire.

Ce type de catalyse présente un enjeu majeur pour une chimie plus respectueuse de l'environnement : d'une part le catalyseur employé étant d'origine biologique, il ne pollue pas, d'autre part les catalyses enzymatiques sont bien plus efficaces (que ce soit en termes d'accélération de réaction ou de sélectivité) que les catalyses homogènes ou hétérogènes.

## IV – Du mécanisme réactionnel à la loi de vitesse

Nous avons vu que pour passer des réactifs aux produits, on passe par un ou plusieurs actes élémentaires. On cherche donc à établir le mécanisme de la réaction en élucidant ses actes élémentaires, afin de pouvoir contrôler la réaction. Pour cela, on peut faire une hypothèse sur le mécanisme : connaissant l'interaction entre atomes et molécules, il est possible de suggérer un mécanisme sur une nouvelle réaction. Pour qu'il soit correct, le mécanisme proposé doit permettre de rendre compte des caractéristiques observées pour la réaction : sélectivité, influence du solvant ... et loi de vitesse.

Nous avons vu au chapitre précédent comment déterminer expérimentalement la loi de vitesse d'une réaction : il faut alors la comparer à la loi de vitesse théorique, établit grâce au mécanisme proposé pour la réaction.

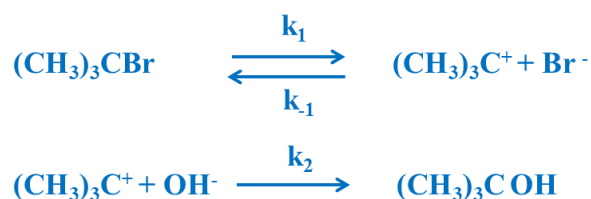
On va donc dans cette partie voir les comment à partir d'un ensemble d'actes élémentaires, établir la loi de vitesse théorique d'une réaction.

Reprenons la réaction  $S_N1$  suivante :



Expérimentalement, la loi de vitesse de cette réaction est  $v = k[(H_3C)_3C-Br]$ .

On se propose donc de retrouver cette loi en étudiant son mécanisme :

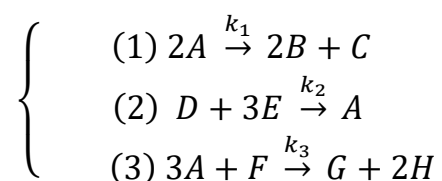




### 1. Expression de la vitesse de formation d'une espèce intervenant dans plusieurs actes

Jusqu'à maintenant, on a vu comment exprimer la vitesse de formation d'une espèce sur une seule réaction. Comment faire si cette espèce intervient dans plusieurs processus élémentaires ?

Exemple : dans le même milieu les réactions suivantes ont lieu :



On cherche à exprimer la vitesse volumique de formation de A :

$$v_{f,A} = \frac{d[A]}{dt}$$

La variation de la quantité de matière de A s'exprime :

$$\Delta n(A) = \Delta n(A)_{\text{réaction 1}} + \Delta n(A)_{\text{réaction 2}} + \Delta n(A)_{\text{réaction 3}}$$

On a donc :

$$v_{f,A} = \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 1}} + \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 2}} + \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 3}}$$

Par définition, pour la réaction i (i = 1, 2, 3), la vitesse de réaction est :

$$v_i = \frac{1}{\nu_{A,i}} \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction } i}$$

avec  $\nu_{A,i}$  le coefficient stœchiométrique algébrique de A dans la réaction i.

Pour la réaction (1) :

$$v_1 = -\frac{1}{2} \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 1}} \quad \text{donc} \quad \left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 1}} = -2v_1$$

La vitesse de formation de A s'exprime donc :

$$v_{f,A} = -2v_1 + v_2 - 3v_3$$

Il faut l'interpréter de la façon suivante : A disparaît avec un facteur 2 dans la réaction 1 (il est consommé), il est formé avec un facteur 1 dans la réaction 2, et disparaît avec un facteur 3 dans la réaction 3.

De façon générale, pour une espèce A intervenant dans plusieurs réactions qui ont lieu dans le même milieu, la vitesse volumique de formation de A est :

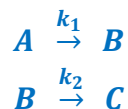
$$v_{f,A} = \sum_{\text{réactions } i} \nu_{A,i} v_i$$

avec  $\nu_{A,i}$  le coefficient stœchiométrique algébrique de A dans la réaction i,  $v_i$  la vitesse volumique de réaction de i.

## 2. Approximation de l'état quasi stationnaire

Le but de cette partie est d'établir l'approximation de l'état quasi-stationnaire : hypothèse qui permet de faciliter la résolution de la cinétique d'une réaction.

Prenons l'exemple d'une réaction générale :



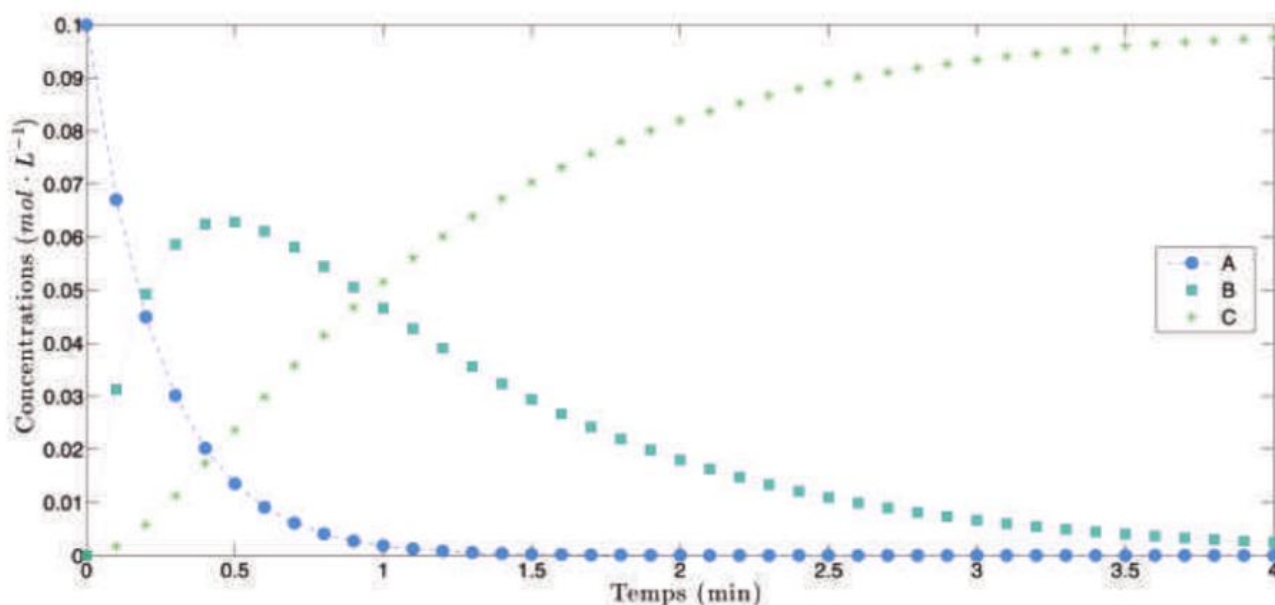
On a la transformation de A en C à travers deux actes élémentaires : le premier transformant A en B avec une constante de vitesse  $k_1$ , le second transformant B en C avec une constante de vitesse  $k_2$ . B est un intermédiaire réactionnel.

On peut résoudre les équations différentielles dont sont solutions  $[A]_t$ ,  $[B]_t$ ,  $[C]_t$ , et tracer le profil des concentrations au cours du temps.

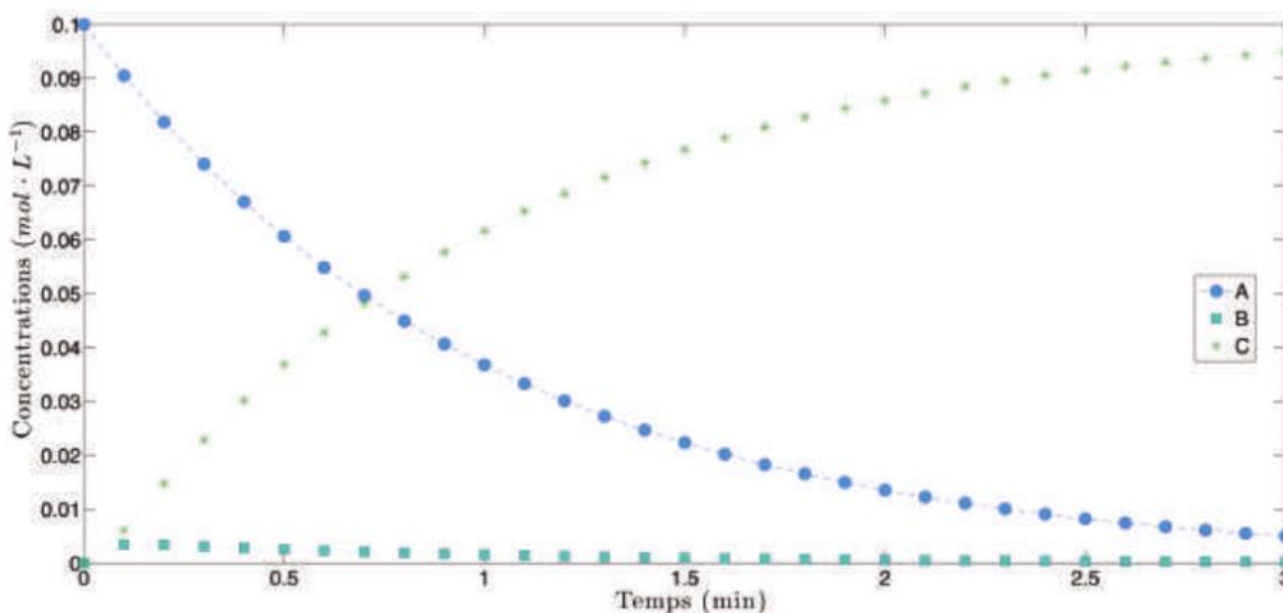
Partons d'un système initial :  $[A]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour deux systèmes différents, ayant la même réaction générale, on obtient les données suivantes :

- Cas 1 :  $k_1 = 4 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$ .



- Cas 2 :  $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 25 \text{ min}^{-1}$ .



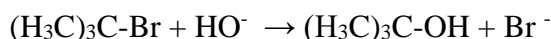
Dans le **cas 1**, l'intermédiaire réactionnel B est formé à travers  $k_1$  et consommé à travers  $k_2$  qui sont du même ordre de grandeur. On voit que l'IR B se cumule dans le milieu au début (avec disparition de A), puis disparaît assez rapidement au profit de la formation de C.

Dans le **cas 2**, B est formé difficilement à travers  $k_1$  qui est faible ( $1 \text{ min}^{-1}$ ), comparé à sa consommation pour donner C qui se fait très rapidement à travers  $k_2$  qui est grand ( $25 \text{ min}^{-1}$ ). Conséquence : B ne se cumule pas dans le milieu, dès qu'il est formé il est très rapidement consommé pour donner C. Sa concentration reste très faible et est quasi constante :  $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$ . B est dans **un état quasi-stationnaire**.

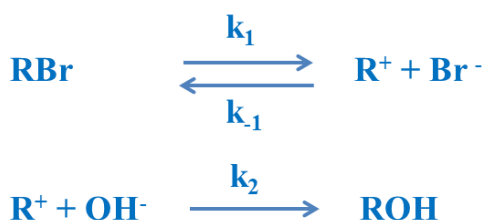
Si un IR est **formé difficilement et consommé facilement**, sa concentration reste faible et quasi-constante dans le milieu réactionnel. On peut lui appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire :

$$\frac{d[IR]}{dt} \approx 0$$

Exemple : on va essayer de déterminer l'expression théorique de la vitesse de la réaction de substitution nucléophile :



En simplifiant les notations, le mécanisme de la réaction est :



Chaque réaction possible ( $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ) étant un acte élémentaire, on peut appliquer la loi de van't Hoff et exprimer la vitesse de chaque réaction :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[\text{RBr}] \\ v_{-1} &= k_{-1}[\text{R}^+][\text{Br}^-] \\ v_2 &= k_2[\text{R}^+][\text{HO}^-] \end{aligned}$$

Par définition, la vitesse volumique de la réaction est :

$$v = \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = +v_2 = k_2[\text{R}^+][\text{HO}^-]$$

$\text{R}^+$  étant un intermédiaire réactionnel, il ne doit pas figurer dans l'expression de la vitesse. On va donc exprimer  $\text{R}^+$  en fonction d'autres paramètres.

$\text{R}^+$  est un IR formé difficilement (il y a existence d'un équilibre dans la réaction 1) mais consommé facilement (pas d'équilibre dans la réaction 2) : **on peut lui appliquer l'AEQS** :

$$\frac{d[R^+]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \Leftrightarrow k_1[RBr] - k_{-1}[R^+][Br^-] - k_2[R^+][HO^-] = 0$$

$$\Leftrightarrow [R^+] = \frac{k_1[RBr]}{k_{-1}[Br^-] + k_2[HO^-]}$$

On remplace dans l'expression de la vitesse :

$$v = k_2 \frac{k_1[RBr][HO^-]}{k_{-1}[Br^-] + k_2[HO^-]}$$

A priori, la réaction n'admet pas d'ordre au vu de l'expression de la vitesse. Cependant, expérimentalement on observe un ordre 1 (c'est un  $S_N1$ ).

Supposons  $v_2 \gg v_{-1}$  :

$$k_2[R^+][HO^-] \gg k_{-1}[R^+][Br^-] \Leftrightarrow k_2[HO^-] \gg k_{-1}[Br^-]$$

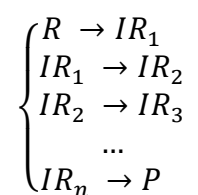
On peut alors simplifier l'expression de la vitesse qui devient cohérente avec un ordre 1 :

$$v \approx k_1[RBr]$$

### 3. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD)

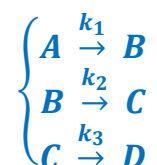
Cette approximation n'est utilisable que dans le cas de mécanismes par stade.

Dans un mécanisme par stade, le passage des réactifs aux produits se fait par une succession d'actes élémentaires se déroulant toujours dans le même ordre :



**Les IRs sont formés au cours d'un acte élémentaires, puis consommés au cours de l'acte élémentaire suivant. Ils ne sont pas reformés par la suite.**

On étudie la transformation suivante :



Partant de  $[A]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[B]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$  ; on a déterminé les vitesses de chaque réaction au cours du temps pour 3 systèmes différents :

- **Cas 1** :  $k_1 = 4 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$  ;  $k_3 = 2 \text{ min}^{-1}$
- **Cas 2** :  $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,01 \text{ min}^{-1}$  ;  $k_3 = 2 \text{ min}^{-1}$
- **Cas 3** :  $k_1 = 0,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$  ;  $k_3 = 2 \text{ min}^{-1}$

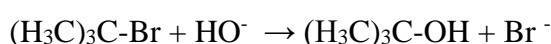
Dans le cas 1, les trois constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur, les trois vitesses des trois réactions sont différentes.

Dans le cas 2, la constante de vitesse de la réaction 2 est très faible par rapport aux deux autres. Cette étape est beaucoup plus lente que les deux autres : si bien que l'on a  $v_2 = v_3$ . En effet, la réaction 1 se fait rapidement, puis la réaction 2 étant lente, il faut attendre qu'elle se fasse avant que la 3 ne puisse se faire (qui elle est très rapide devant la 2). La réaction 2 a imposé sa vitesse à la réaction 3.

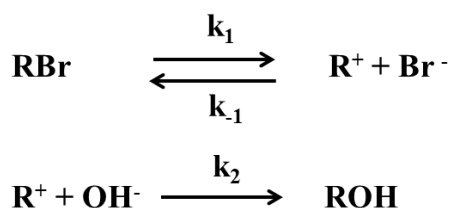
Dans le cas 3, la constante de vitesse de la réaction 1 est très faible par rapport aux deux autres. On a alors  $v_1 = v_2 = v_3$  : la réaction 1 a imposé sa vitesse aux deux autres réactions.

Dans un mécanisme par stade, si une étape est beaucoup plus difficile que les autres, alors elle impose sa vitesse aux autres étapes : cette étape est appelée **étape cinétiquement déterminante**.

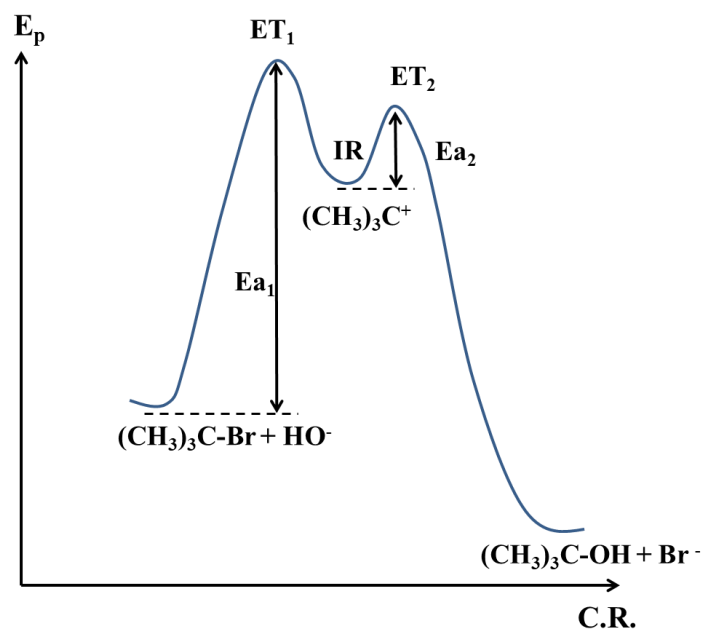
Exemple : on reprend le même exemple que précédemment :



Mécanisme :



Le profil réactionnel est le suivant :



Par définition, la vitesse volumique de la réaction est :

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = +v_2 = k_2[R^+][HO^-]$$

A nouveau,  $R^+$  est un IR, il ne doit pas apparaître dans l'expression de la vitesse.

D'après le profil réactionnel, la première étape est beaucoup plus difficile que la seconde (on voit que  $E_{a1} \gg E_{a2}$ ) : l'étape 1 est donc l'étape cinétiquement déterminante.

On lui applique l'AECD : l'étape 1 impose sa vitesse à l'étape 2 on a donc :

$$v_2 = v_1 \Leftrightarrow k_1[RBr] = k_2[R^+][HO^-]$$

La vitesse de la réaction est donc :  $v = k_1[RBr]$ , en accord avec la cinétique d'ordre 1 observée expérimentalement.

### Ce qu'il faut retenir du chapitre

- Distinction entre équation bilan d'une réaction chimique et un acte élémentaire.
- Exprimer la loi de vitesse d'un acte élémentaire (loi de van't Hoff).
- Tracer le profil énergétique d'un acte élémentaire ou d'une réaction simple (savoir situer les réactifs, produits, IR, état de transition, énergie d'activation).
- Distinction entre réaction exothermique et endothermique à l'aide du profil énergétique.
- Etablir le mécanisme réactionnel = déterminer les actes élémentaires de la transformation.
- Définition d'un intermédiaire réactionnel.
- Définition d'un catalyseur, aspect sur le profil énergétique, connaître les trois types de catalyse (homogène, hétérogène, enzymatique).
- Exprimer la vitesse de formation d'une espèce intervenant dans plusieurs actes.
- Savoir appliquer l'AEQS et l'ECD pour déterminer la vitesse d'une réaction.

### Bibliographie et compléments

**Burrows** Chimie<sup>3</sup> Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, p.130 – 137, p.178 – 196.

**Grecias** Compétences Prépa 1<sup>ère</sup> année Chimie PCSI, chapitre 5.

**Fosset** J'intègre Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 5.

**Schott** Chimie PCSI MPSI tout-en-un, chapitre 3.