

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

cours CC3 – J. Joubert et Z.Chen

- ▶ 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.

- ▶ Compétences spécifiques

- ▶ 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.

1. Actes élémentaires

1.1. Du macroscopique au microscopique

Des réactions [] 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 [] un processus microscopique qui décrit la [] des particules ([]) et les échanges d'électrons (modifications [], transfert []).

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

3

1.1. Du macroscopique au microscopique (suite)

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

Exemple : $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

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

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

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

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

4

1.1. Du macroscopique au microscopique (suite)

Pour un **acte élémentaire**, les **nombres stœchiométriques** ont une . Ils représentent le nombre qui entrent

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

Exemple:



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

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

5

1.1. Du macroscopique au microscopique (suite)

Propriété: les **actes élémentaires** 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.

Exemple: $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} = 2 \text{HI}_{(\text{g})}$ $v = k[\text{I}_2][\text{H}_2]$.

Cette loi de vitesse est d'accord avec la loi de van't Hoff. Mais ce mécanisme est en plusieurs actes élémentaires.

un acte élémentaire

la loi de van't Hoff

la loi de van't Hoff

un acte élémentaire

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

6

1.2. Aspects énergétiques

Les particules qui **entrent** en collision peuvent être décrites par :

- ▶ la géométrie (distance/angles)
- ▶ l'**énergie potentielle**

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

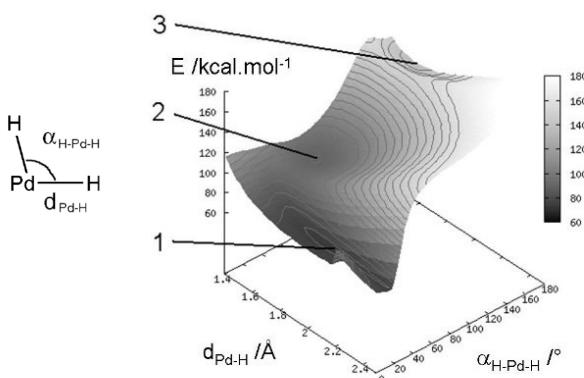


Diagramme de surface d'énergie potentielle
(diagramme $d-\alpha-E_p$)

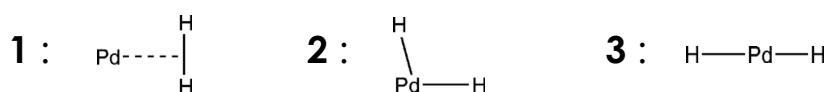
Les **points** :

- (1) Les points sont **minimums locaux** ()
- (2) Le point est **minimum global** ()
- (3) Les points sont **maximums locaux**.
- (4) Le point est **maximum global**

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

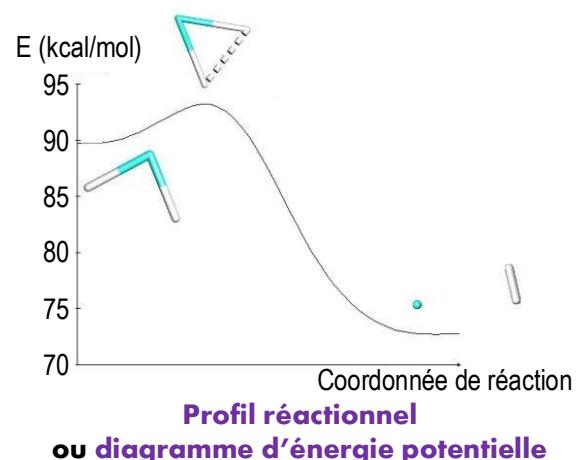
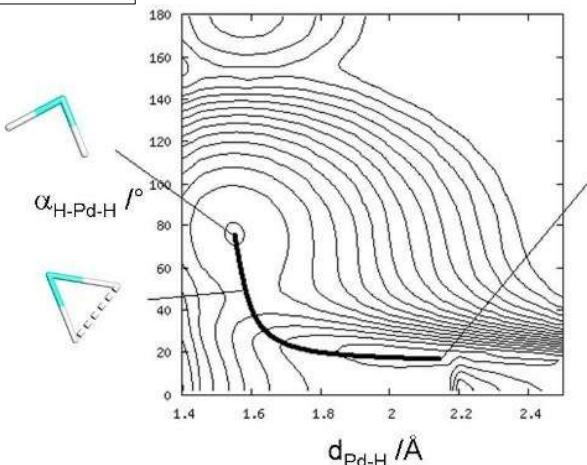
7

1.2. Aspects énergétiques (suite)



L'acte élémentaire va de **2** vers **1** en passant par le chemin de

:



Définition: on appelle **coordonnée de réaction** (C.R.) l'abscisse curviligne le long du chemin de . Le chemin **est** dans la vallée.

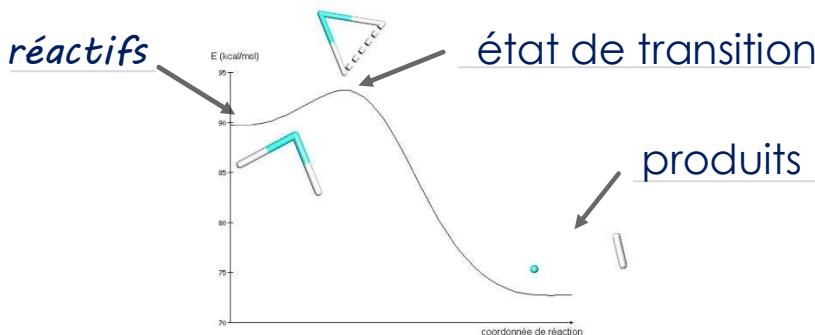
COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

8

1.2. Aspects énergétiques (suite)

Remarque: C.R. est _____ du temps réel de réaction.

Définition: on appelle **état de transition** (E.T. ou **complexe activé**) la structure correspondant au _____ sur le chemin de réaction.



Propriété:

l'**état de transition** a une durée de vie très _____, on ne peut pas _____

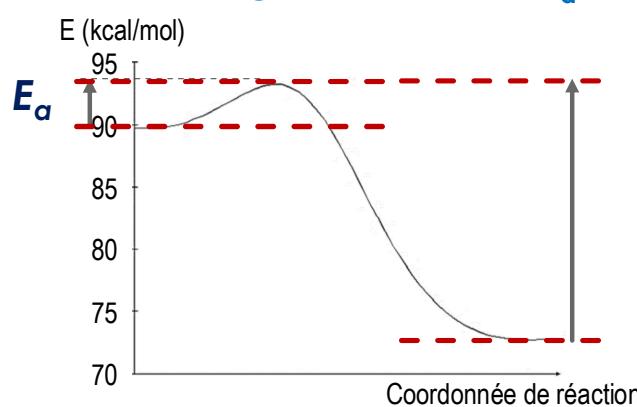
- On observe les propriétés de l'**état de transition** avec des méthodes très sensibles et très résolues en temps.
- Soit on utilise la **corollaire du postulat de Hammond** : l'**état de transition** est structurellement similaire à une matière plus proche en niveaux énergétique.

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

9

1.2. Aspects énergétiques (suite)

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



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

Rappel: loi d'Arrhénius _____

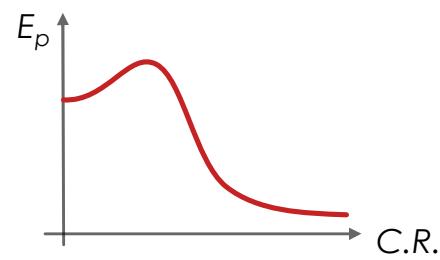
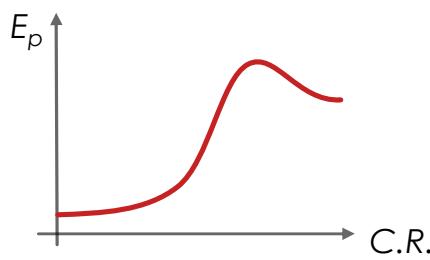
Remarque: si l'**énergie d'activation** est trop grande, la réaction ne peut pas se produire.

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

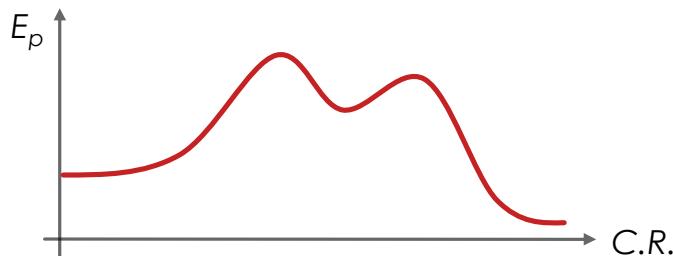
10

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 :



Définition : on appelle **intermédiaire de réaction (I.R.)** un minimum entre deux **états de transition**.

COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

11

1.2. Aspects énergétiques (suite)

Propriété : un **intermédiaire de réaction** a une durée de vie .

Exemple :



COURS CC3 – 1. ACTES ÉLÉMENTAIRES

12

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.

COURS CC3 – 2. MÉCANISMES

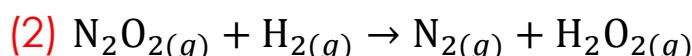
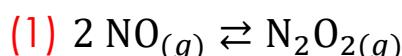
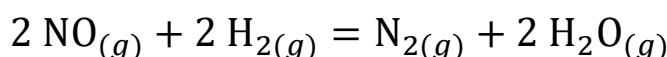
13

2.1. Mécanisme par stade

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

Les **intermédiaires réactionnels** créés par un acte et .

Exemple:



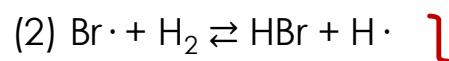
COURS CC3 – 2. MÉCANISMES

14

2.2. Mécanismes en chaîne

Définition: on appelle **mécanisme en chaîne** un mécanisme comportant théoriquement [] . Les **intermédiaires réactionnels consommés** []

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



Remarque: des **radicaux libres** (e.g. $\text{Br}\cdot$, $\text{H}\cdot$ etc.) sont []

Donc $v_{d,radicaux}$ est []

COURS CC3 – 2. MÉCANISMES

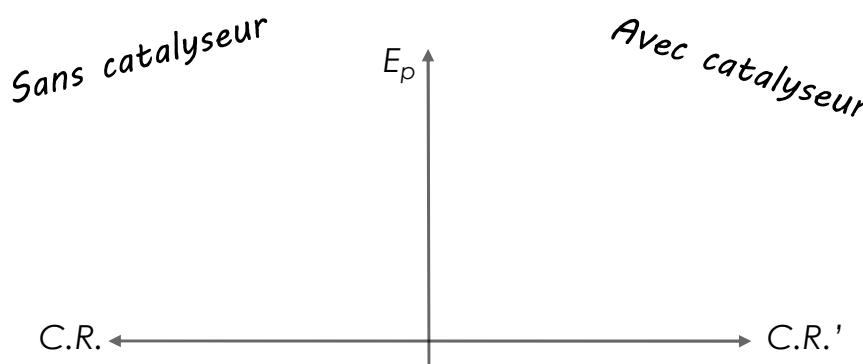
15

2.3. Catalyse

Définition: on appelle **catalyseur** un constituant physico-chimique qui [] la réaction [] dans l'équation de réaction.

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

Propriété: un **catalyseur** modifie [] et abaisse [] .



COURS CC3 – 2. MÉCANISMES

16

2.3. Catalyse

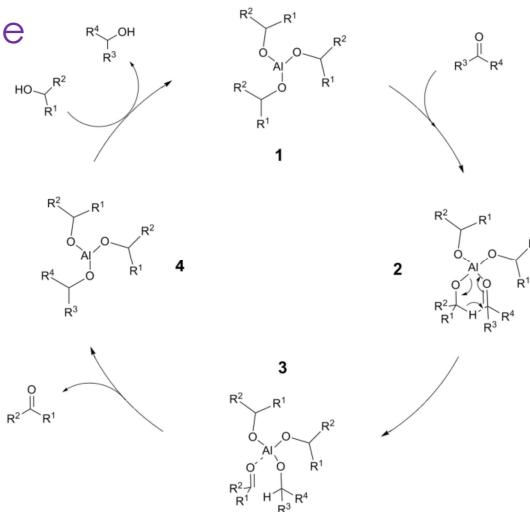
Exemples :

- Catalyse acide



H^+ : catalyseur ; l'équation de la réaction :

- Catalyse par un complexe métallique



L'équation de la réaction :

COURS CC3 – 2. MÉCANISMES

17

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**.

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

18

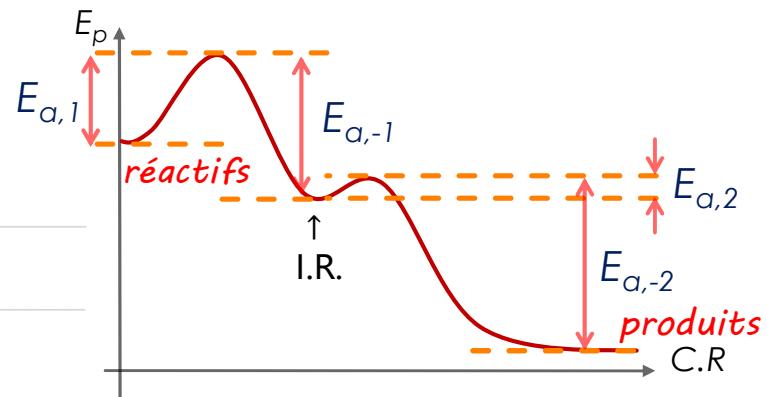
3.1. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Principe de Bodenstein ou AEQS : si un intermédiaire réactionnel (IR) est et [] sa vitesse de disparition est sa vitesse de formation :

Profil réactionnel correspondant :

L'approximation est valable si

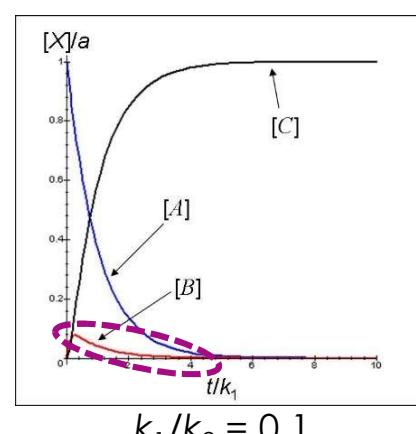
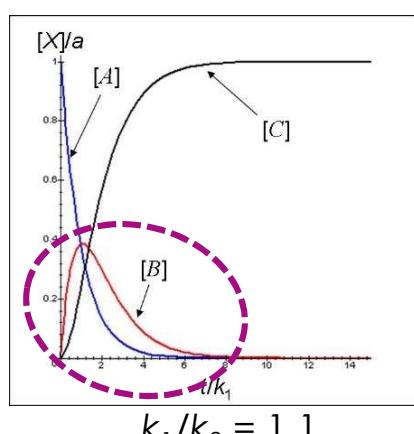
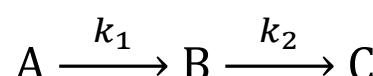
Ce cas a été étudié dans le cours CC2 – Cinétique formelle (cf. § CC2.2.2.)



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

19

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



Le temps d'induction



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

20

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

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

Ordres de grandeur :

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

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

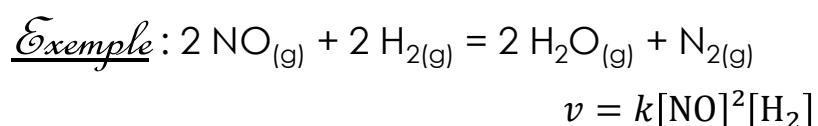
21

3.2. Étape cinétiquement déterminante

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

Définition : un acte 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.

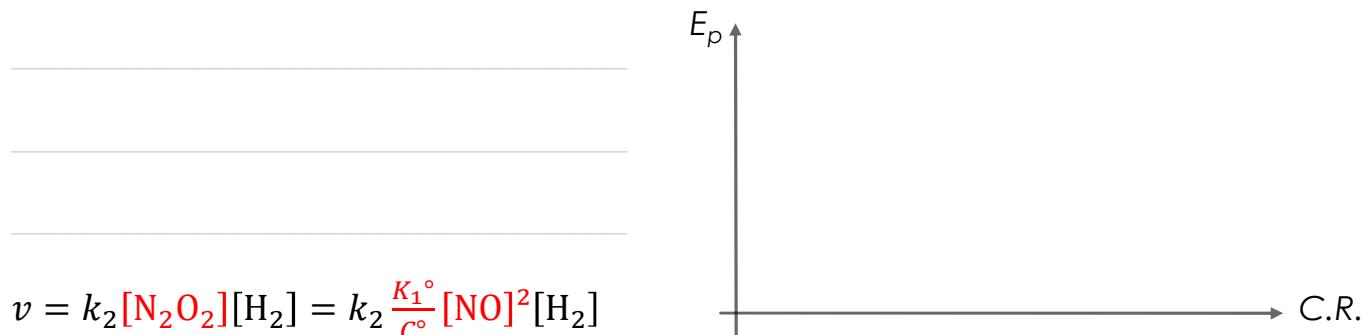


COURS CC3 – 3. APPROXIMATIONS POUR L'ÉTUDE DES MÉCANISMES

22

3.2. Étape cinétiquement déterminante (suite)

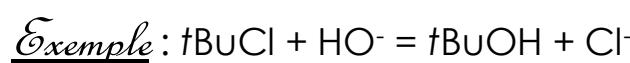
Mécanisme :



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

23

3.3. Étude d'une réaction par stade

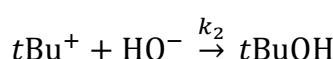
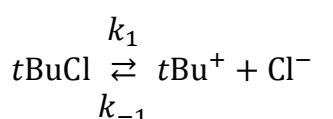


Conditions expérimentales :

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

Comparaison des constantes de vitesse :
 $k_1 \ll k_{-1} \ll k_2$

Mécanisme :



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

$$v =$$

Critère de choix de la définition de vitesse : On choisit le constituant qui [] dans le mécanisme : « les calculs seront plus faciles ».

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

24

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

Expression de la vitesse :

$$v =$$

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/ou 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^+ .

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

25

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 :

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

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

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

$$\therefore v =$$

$$\Rightarrow v =$$

Approximation supplémentaire :

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

26

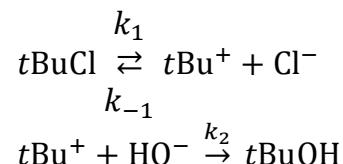
3.3. Étude d'une réaction par stade (suite)

Discussion : AEQS v.s. e.c.d.

$$(1) \nu = \frac{k_1[t\text{BuCl}]}{1 + \frac{k_{-1}[\text{Cl}^-]}{k_2[\text{HO}^-]}}$$

$$(2) \nu \approx k_1[t\text{BuCl}]$$

Mécanisme :



- Si on applique l'e.c.d. à l'étape 1, alors on obtient directement $\nu = \nu_1 = k_1[t\text{BuCl}]$ donc l'équation (2). Mais il n'y a pas de chance d'avoir l'équation (1).
- Donc, il y a des risques en appliquant l'e.c.d., car on ne sait pas si une l'étape est suffisamment lente.

En conclusion, l'AEQS v.s. l'e.c.d., l'e.c.d. est [] mais moins [] à établir une loi de vitesse de réaction.

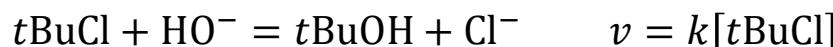
TOUJOURS ATTENTION LA « RISQUE » DE L'APPROXIMATION D'e.c.d !
Parfois il est très loin de réalité.

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

27

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

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



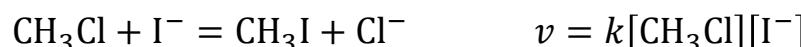
Substitution = échange d'un groupe d'atome par un autre groupe d'atome



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.

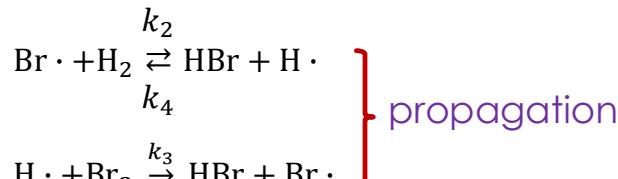
COURS CC3 – 3. APPROXIMATIONS POUR L'ÉTUDE DES MÉCANISMES

28

3.4. Étude d'une réaction en chaîne

Équation de la réaction : $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} = 2 \text{ HBr}_{(g)}$

Mécanisme : $\text{Br}_2 \xrightarrow{k_1} 2 \text{ Br}\cdot$ initiation



$2 \text{ Br}\cdot \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2$ terminaison

Choix de la définition de vitesse :

Expression de la vitesse :

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

29

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

Substitution des concentrations des intermédiaires réactionnels :

AEQS pour $\text{H}\cdot$:

AEQS pour $\text{Br}\cdot$:

Expression des concentrations des intermédiaires réactionnels :

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

30

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 :
