# Chapitre 1: les mécanismes réactionnels

## I) Notions de mécanismes réactionnels

### 1) Généralités

Mode statique : étude électronique et géométrique des molécules isolées au repos.

L’étude devient dynamique : transformation des molécules lors de réactions.

On étudie les réactions chimiques (transformation d’un ou plusieurs composée(s) en d’autres composés dans certaines conditions de température, pression, éclairement …).

Des substrats se transforment en produits sous l’action ou non de réactifs.

Le mécanisme réactionnel est la reconstitution de la réaction à l’échelle moléculaire dans le temps et l’espace. Il doit fournir une justification cohérente de la transformation obtenue.

### 2) Classification des réactions organiques selon leur bilan.

Une réaction organique est une modification de la position des atomes constitutifs des molécules.

Il y a quatre cas possibles :

* Addition : le réactif s’ajoute totalement ou en partie au substrat.
* Substitution : le réactif apporte un ou plusieurs atome(s) au substrat, et simultanément ou presque, un ou plusieurs atome(s) sont enlevé(s) de ce site.
* Élimination : le réactif enlève un ou plusieurs atome(s) du substrat.
* Réarrangement ou transposition : déplacement d’atome(s) dans la molécule.

Mais les réactions sont souvent complexes. Il peut y avoir intervention de plusieurs réactions (simultanées ou non) sur plusieurs sites de la molécule. Il est possible de décomposer la réaction globale en réactions élémentaires.

La classification est donc simple mais elle ne prend en compte que l’état initial et final de la réaction. Il n’y a aucune description et compréhension du mécanisme.

Il est nécessaire de prendre en compte les quatre aspects essentiels d’une réaction :

* Aspect énergétique : évolution de l’énergie du système.
* Aspect cinétique : vitesse et facteurs dont elle dépend.
* Aspect électronique : sort des électrons lors de la rupture et de la formation des liaisons.
* Aspect géométrique : modification géométrique des molécules.

## II) Aspect énergétique.

### 1) Énergie de réaction.

Il y a deux types de réactions :

* Exoénergétiques : le système des réactants (substrat + réactifs) perd de l’énergie au profit du milieu extérieur. À l’état final, les produits sont plus stables que les réactants de l’état initial. Ces réactions peuvent avoir lieu « spontanément » sans apport externe d’énergie. Il faut tout de même lui fournir un minimum d’énergie (énergie d’activation) qui sera ensuite rendue dans l’énergie libérée. Conventionnellement, l’énergie de réaction est notée négativement.
* Endoénergétique : système des réactants prélève de l’énergie dans le milieu extérieur. L’état final est moins stable que l’état initial. La réaction ne peut pas avoir lieu « spontanément ». Il faut lui fournir de l’énergie qu’elle ne restituera pas. Conventionnellement, l’énergie de réaction est notée positivement.

### 2) Énergie d’activation.

Pour qu’une réaction « spontanée » se produise réellement, sa vitesse doit être différente de 0. On doit fournir de l’énergie aux réactants.

C’est l’énergie d’activation (ΔG ou Ea). Plus cette énergie est faible, plus la réaction est rapide.

Plus la profondeur du creux énergétique est grande, plus la stabilité de l’état intermédiaire est grande. Si deux états intermédiaires différents sont possibles, alors la réaction préférentielle est celle produisant l’intermédiaire le plus stable.

### III) Aspect cinétique.

aA + bB → cC

La vitesse de réaction est proportionnelle aux concentrations des réactants.

v = d[C]/dt = k.[A] p.[B] q où p et q sont les ordres partiels de la réaction, p+q ordre total ou global de la réaction, et k la constante de vitesse de la réaction fonction de la température.

k = Ae-Ea/RT : loi d’Arrhenius.

p et q sont non prévisibles et déterminés empiriquement. Mais si la réaction est élémentaire, l’ordre global est la molécularité (somme des coefficients stœchiométriques des réactants) et les ordres partiels sont les coefficients stœchiométriques des réactants.

L’étude expérimentale de l’ordre d’une réaction permet d’obtenir des informations sur son mécanisme.

Remarque : Les vitesses de réaction élémentaires sont indépendantes et la réaction la plus lente impose sa vitesse à l’ensemble de la réaction : étape cinétiquement déterminante.

## IV) Aspect électronique.

### 1) Principe.

Au cours d’une réaction, une molécule peut former deux intermédiaires réactionnels :

* Des radicaux libres.
* Des ions.

Ils sont plus réactifs que les molécules neutres.

Les molécules réagissent plus souvent sous ses formes car ils sont moins stables.

### 2) Réactions homolytiques ou radicalaires.

Les électrons de liaison restent chacun sur une partie de la molécule. On obtient des radicaux libres qui possèdent un électron célibataire. C’est la scission homolytique.

Remarque : L’énergie nécessaire peut être amenée par voie thermique ou photochimique.

Remarque : Les radicaux libres réagissent surtout en milieux gazeux ou liquide apolaire.

Remarque : Les radicaux libres donnent souvent lieu à des réactions en chaine.

### 3) Réaction hétérolytique.

La rupture est dissymétrique. Le doublet reste sur la partie la plus électronégative de la molécule (= électrophile), l’orbitale vacante est sur l’autre partie (= nucléophile). L’orbitale vacante est sur l’autre partie (=électrophile).

La réaction ne se produisant que sur des liaisons polarisées, on obtient deux ions. C’est une scission hétérolytique.

Un ion chargé positivement est électrophile et négativement nucléophile. Avant la rupture, le cation était nucléophile et l’anion électrophile.

Remarque : Ces réactions peuvent avoir lieu à température ambiante.

Remarque : Ces réactions ont surtout lieu en milieu liquide polaire (eau).

Remarque : Ces réactions forment des carbanions (anion avec charge négative sur C) et des carbocations (cations avec une charge positive sur C). Ce sont des intermédiaires réactionnels importants.

## V) Aspect géométrique.

Il permet d’obtenir des informations sur le mécanisme réactionnels pour deux raisons :

* L’encombrement des sites réactionnels jouent un rôle important dans la réactivité des molécules.
* Les réactions augmentant les contraintes moléculaires (encombrement, déformation…) sont défavorisées voire empêchées.

Suivant la géométrie des réactants, la réaction peut être :

* Régiospécifique : un seul isomère de position.
* Régiosélective : mélange d’isomères de position dont un majoritaire.
* Stéréospécifique : un seul stéréoisomère.
* Stéréosélective : mélange de stéréoisomères dont un majoritaire.

## VI) Dénomination générale des mécanismes réactionnels.

Les mécanismes réactionnels sont souvent nommés par un symbole composé de lettres et de chiffres.

La première lettre (en majuscule) est relative au bilan de la réaction : A, E, S, R (addition, substitution, élimination, réarrangement).

La seconde lettre (en majuscule et en indice) est relative au réactif : N (nucléophile), E (électrophile), R (radicalaire).

Le chiffre est relatif à la cinétique : 1 ou 2 pour l’ordre global de la réaction.

Il peut y avoir parfois des caractères spécifiques relatifs au substrat (Ar pour aromatique), du catalyseur (cb pour catalyse basique), ou encore de la géométrie (i pour intramoléculaire).