



Chap. 9 – Mécanismes réactionnels

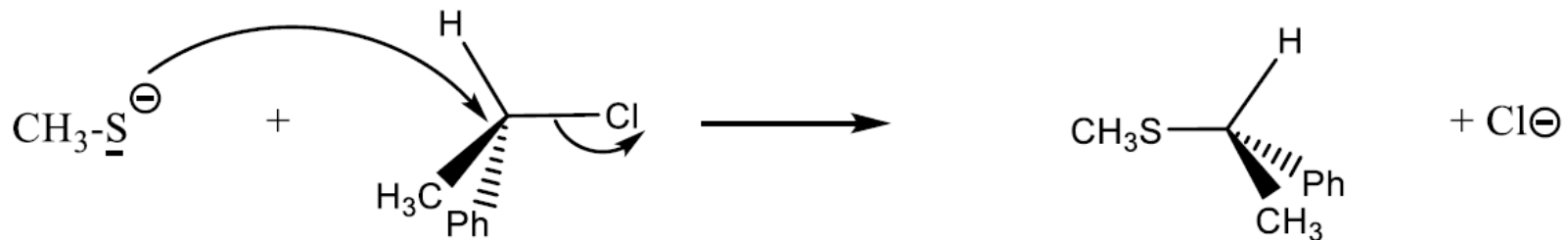
I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

1. Mécanisme en une seule étape

a. Ordre de réaction

Si le mécanisme comporte une seule étape, alors la réaction admettra un ordre qui sera l'ordre de l'étape élémentaire.

Par exemple,



⇒ mécanisme bimoléculaire (dite S_N2) : une seule étape de vitesse $v = k [\text{CH}_3\text{S}^-][\text{R-Cl}]$

⇒ La vitesse de cette réaction est donc $v = k [\text{CH}_3\text{S}^-][\text{R-Cl}]$

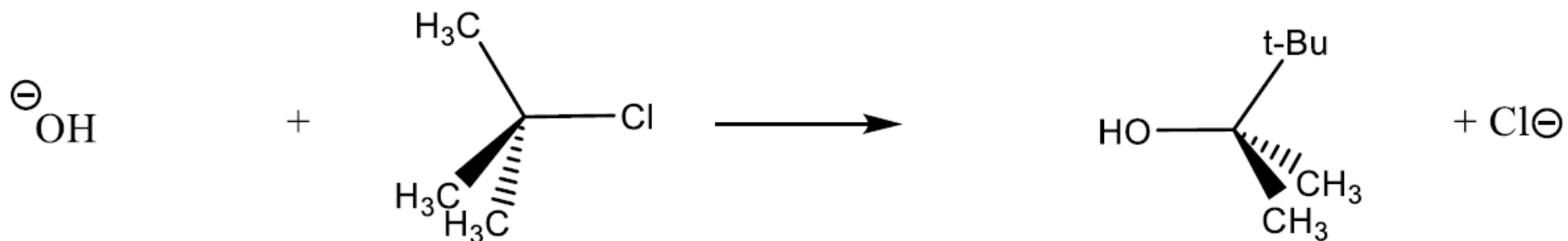


I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

1. Mécanisme en une seule étape

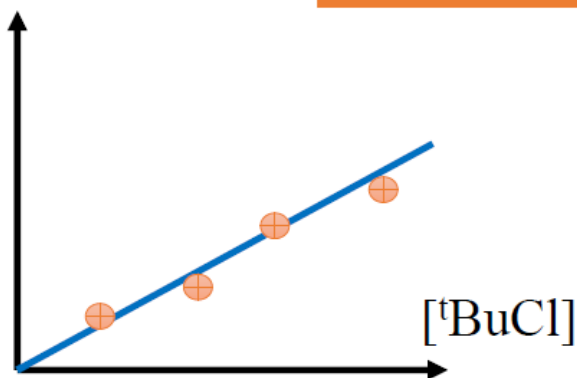
a. Ordre de réaction

Attention les ordres partiels peuvent être différents pour chaque réactif :

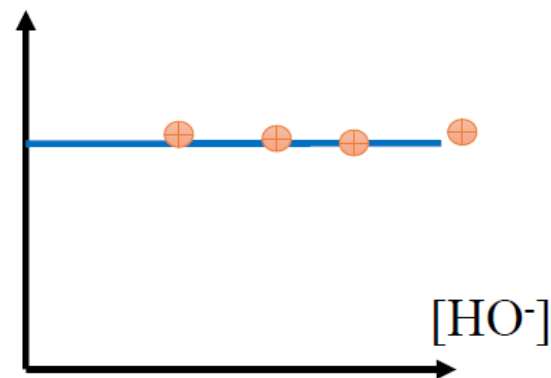


$$v = k[\text{tBuCl}]^1[\text{HO}^\ominus]^0 = k[\text{tBuCl}]$$

vitesse de
réaction



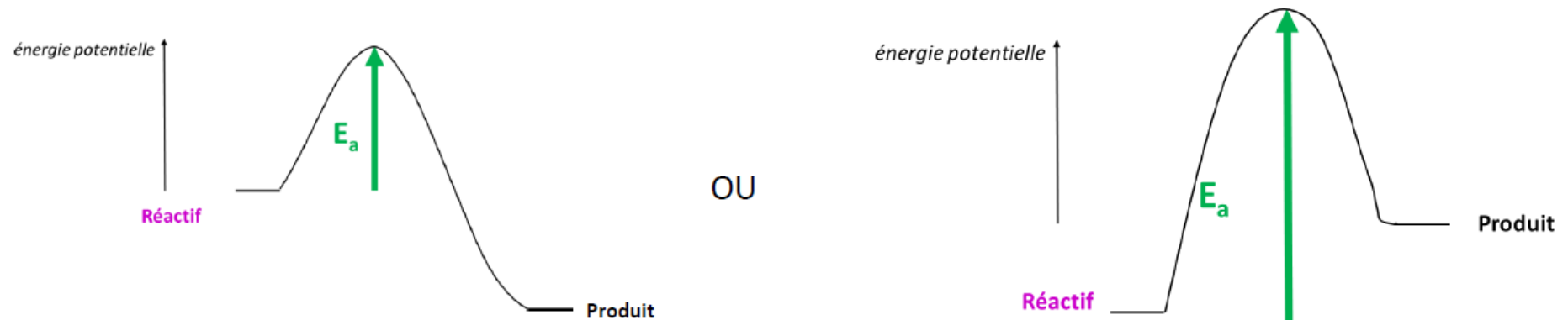
vitesse de
réaction



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

1. Mécanisme en une seule étape

b. Profil énergétique



L'Etat de transition correspond au maximum sur le profil d'énergie de l'étape élémentaire

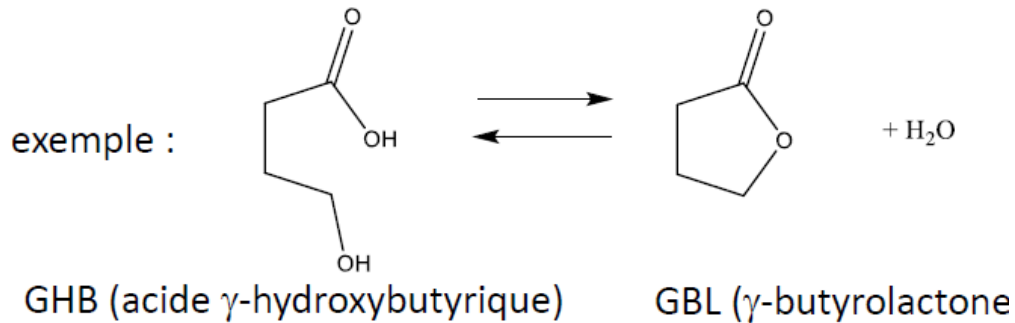
C'est un état **instable** (sommet d'une « montagne russe »)
et **transitoire** (durée de vie nulle)

A ce stade de la réaction, certaines liaisons sont partiellement cassées, d'autres partiellement formées



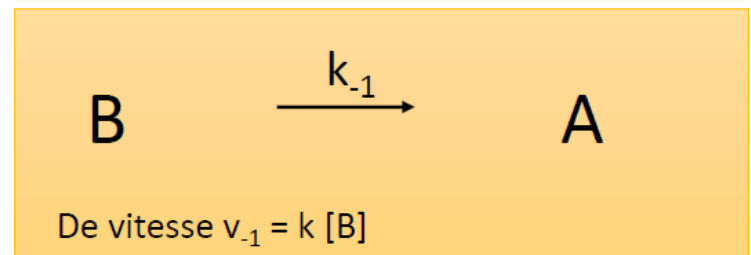
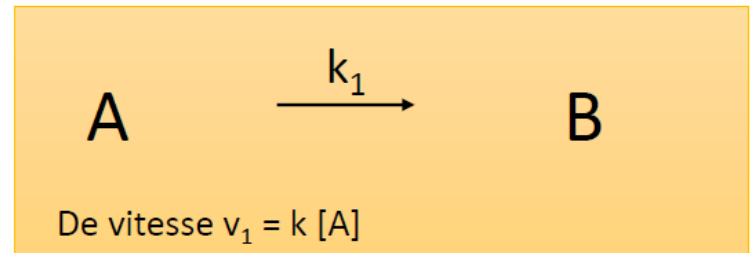
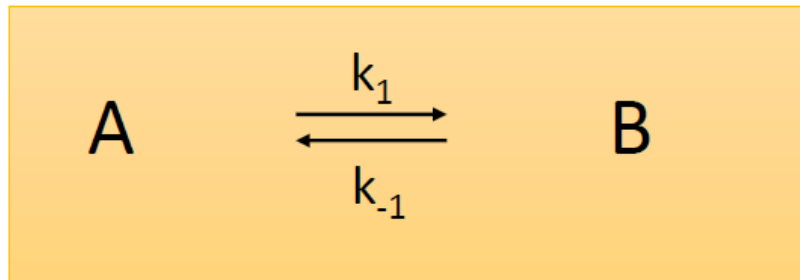
I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

2. Réaction équilibrée



2 étapes élémentaires :

modèle :

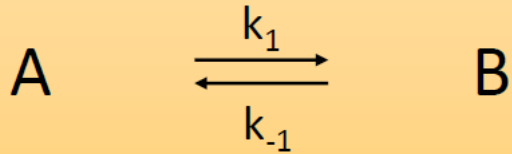


Si on part de A pur, le système va évoluer jusqu'à atteindre la proportion prévue par la constante d'équilibre K.



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

2. Réaction équilibrée



hypothèse : ordre 1 dans les 2 sens

$$\frac{d[A]}{dt} = v_{-1} - v_1$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}([A]_0 - [A]) - k_1[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[A]_0 - (k_{-1} + k_1)[A]$$

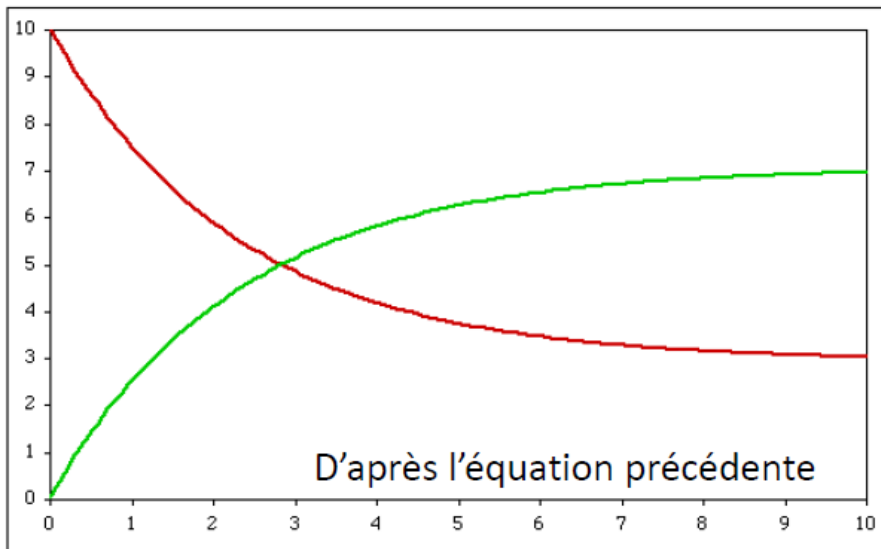
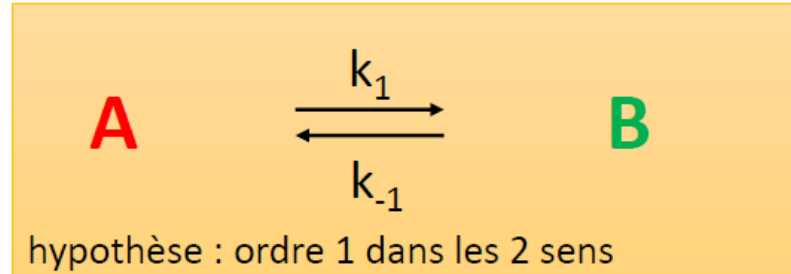
s'intègre en ...

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \quad (\text{démonstration non exigible})$$



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

2. Réaction équilibrée



$[B]_{eq}$

$[A]_{eq}$

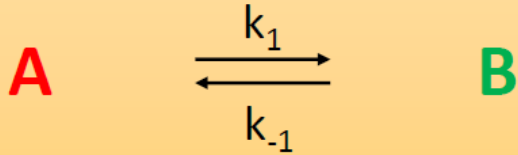
$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

Que vaut $\frac{d[A]}{dt}$ à l'équilibre ?



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

2. Réaction équilibrée



hypothèse : ordre 1 dans les 2 sens

A l'équilibre,
on ne voit plus d'évolution du système donc

$$\frac{d[A]}{dt} = 0$$

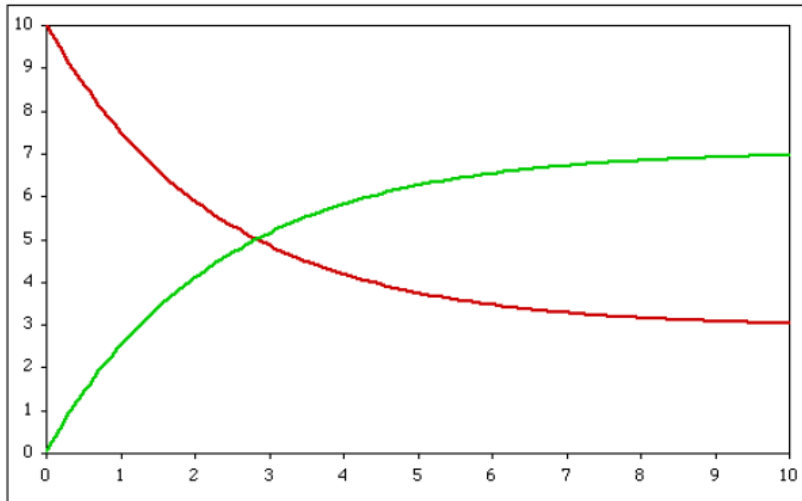
Mais, les 2 réactions continuent à se produire dans les 2 sens

Les vitesses dans le sens 1 et -1 se compensent :

$$\frac{d[A]}{dt} = v_{-1} - v_1 = 0$$

$$k_{-1}[B]_{eq} = k_1[A]_{eq}$$

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$



$[B]_{eq}$

$[A]_{eq}$

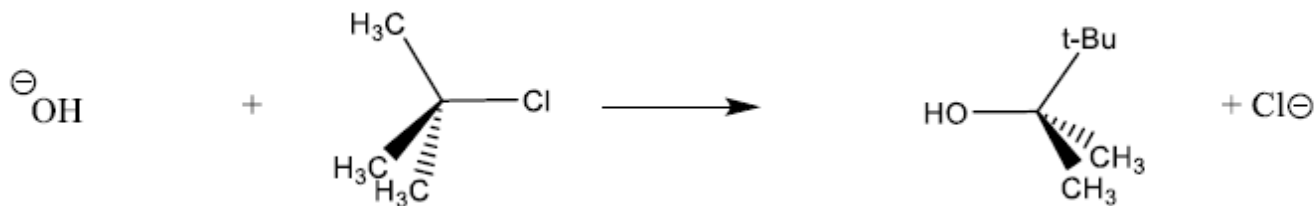
Au final il y a un lien entre la constante d'équilibre K et les paramètres cinétiques :



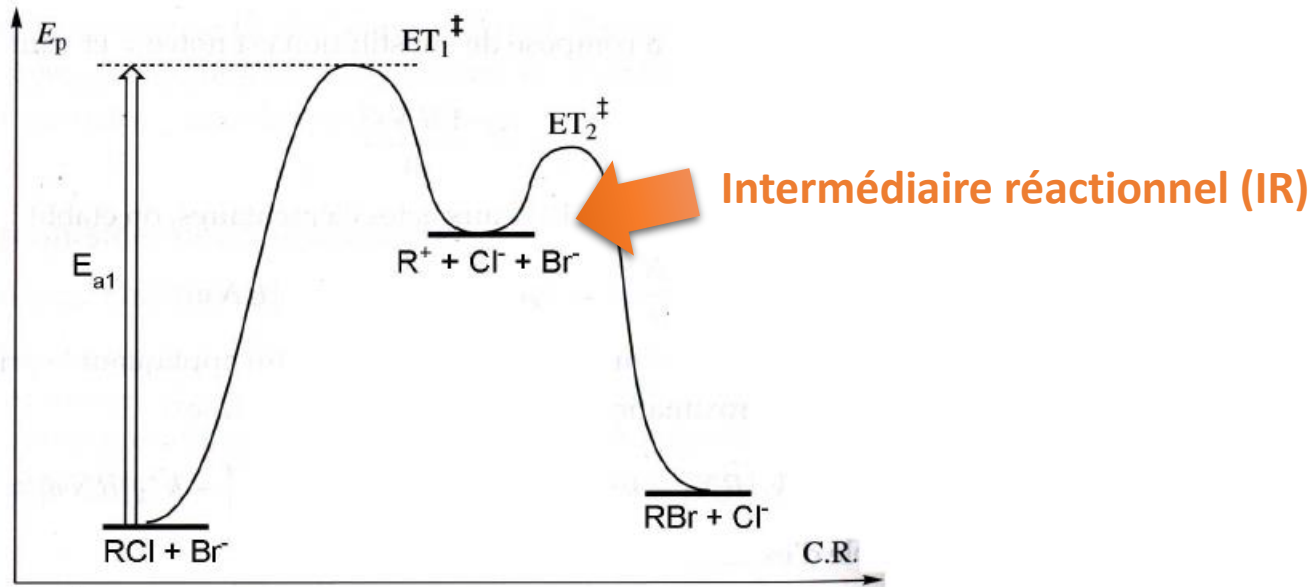
I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

3. Réaction en plusieurs étapes

Cas d'une réaction en 2 étapes :



- Profil énergétiques :



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

3. Réaction en plusieurs étapes

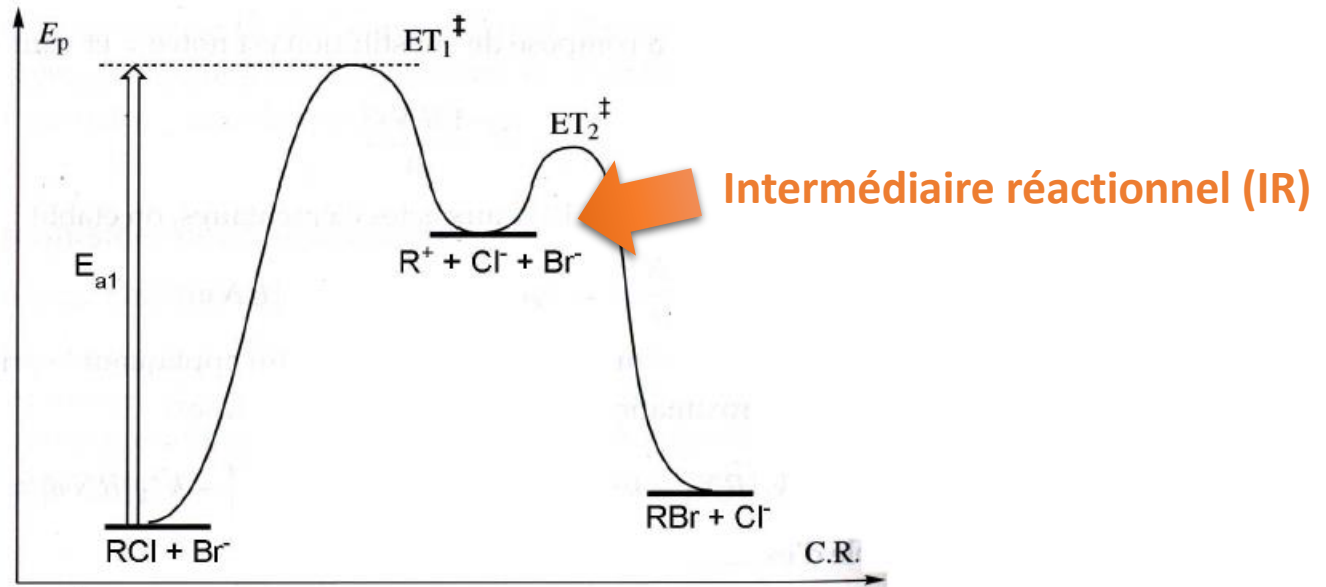
Un intermédiaire réactionnel est un minimum relatif sur le profil d'énergie potentielle.

Contrairement à l'ET, c'est une espèce

- que l'on peut observer (par spectroscopie...)
- que l'on peut isoler

Même si certains intermédiaires ont une durée de vie très courte.

- **Profil énergétiques :**



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

3. Réaction en plusieurs étapes



étapes élémentaires,
Le bilan est $A \rightarrow P$

A intervient seulement dans la première étape

$$\frac{-d[A]}{dt} = \text{vitesse de l'étape 1} = k_1[A]$$

I est produit par la première étape
.....et consommé par la deuxième étape

$$\begin{aligned} \frac{d[I]}{dt} &= \text{vitesse de l'étape 1} - \text{vitesse de l'étape 2} \\ &= k_1[A] - k_2[I] \end{aligned}$$

P intervient seulement dans la première étape

$$\frac{d[P]}{dt} = \text{vitesse de l'étape 2} = k_2[I]$$



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

3. Réaction en plusieurs étapes



étapes élémentaires

(démonstration non exigible)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

s'intègre en ... $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I]$$

$$[I] = k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$$

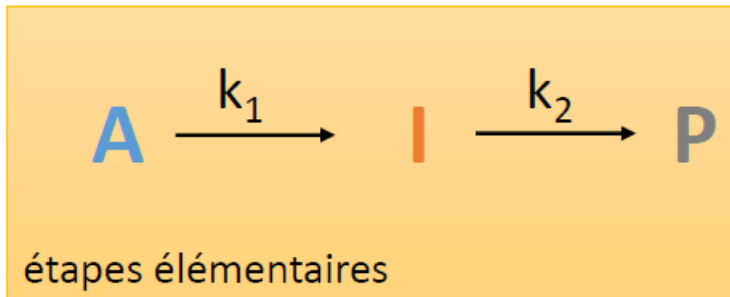
$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

important à comprendre



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

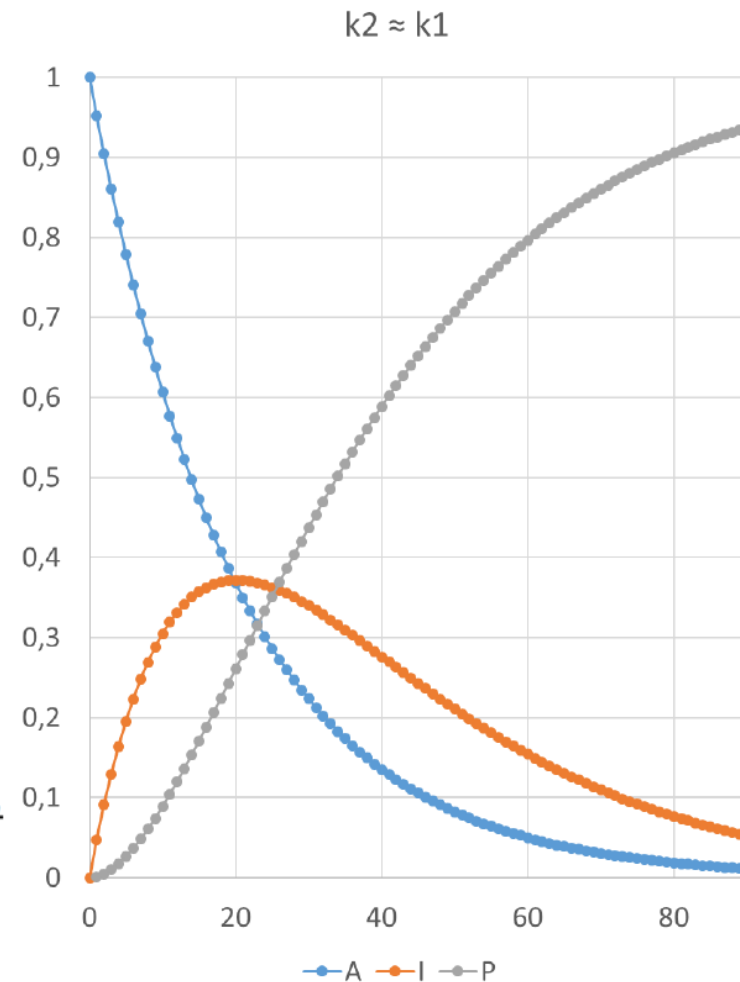
3. Réaction en plusieurs étapes



Avec $[A]_0 = 1$ et des constantes de vitesses quasi égales,

On trace la courbe suivante

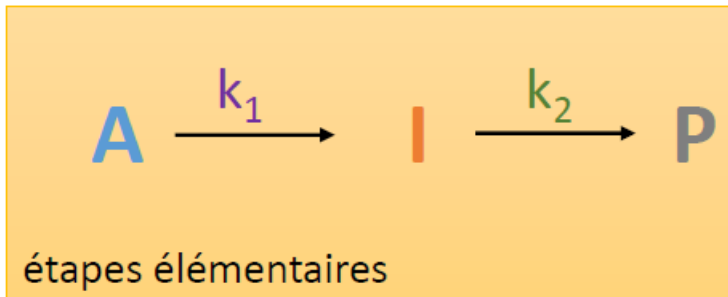
L'intermédiaire se forme, sa concentration atteint un maximum, puis décroît au profit de la formation de P



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

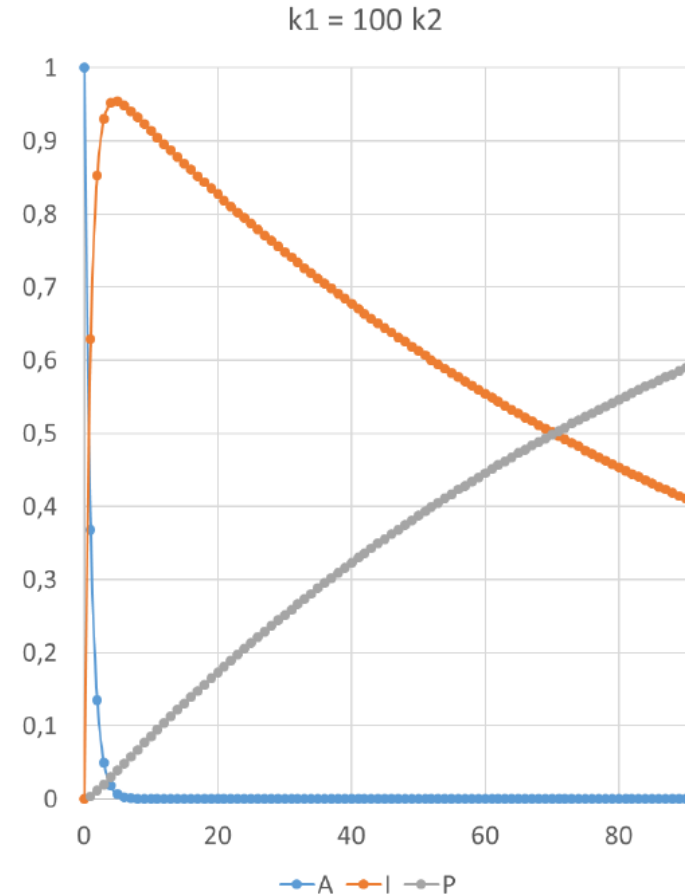
3. Réaction en plusieurs étapes

Avec $k_1 \gg k_2$



$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - \overset{\text{négligeable}}{k_2 e^{-k_1 t}}}{\underset{\text{négligeable}}{k_2} - k_1} \right) [A]_0$$

$$[P] \approx (1 - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

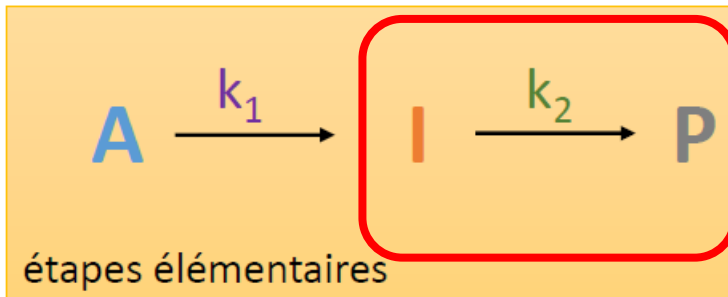


I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

3. Réaction en plusieurs étapes

Avec $k_1 \gg k_2$

Etape cinétiquement déterminante (ECD)

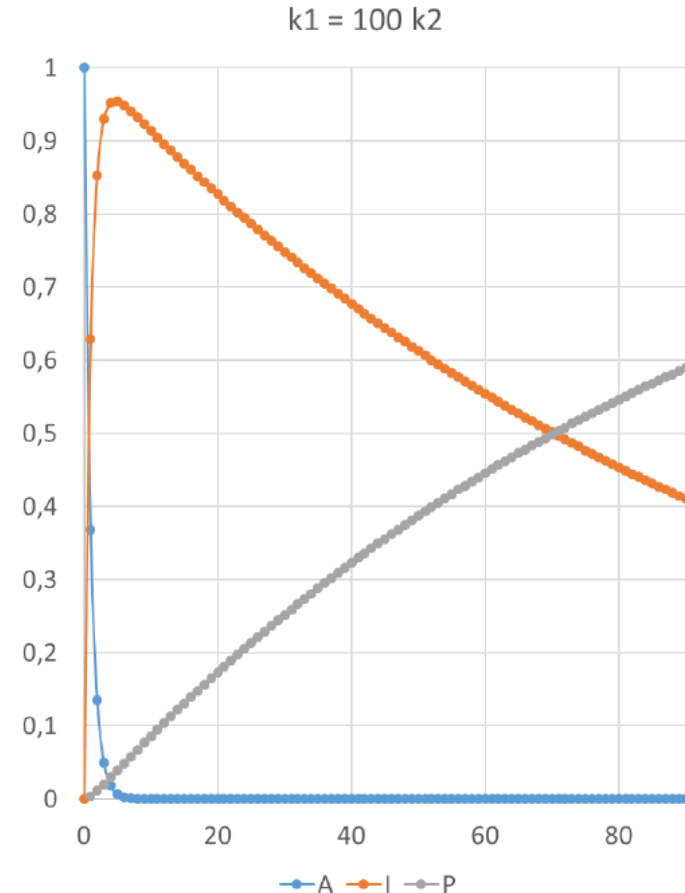


$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}\right) [A]_0$$

négligeable

$$[P] \approx (1 - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

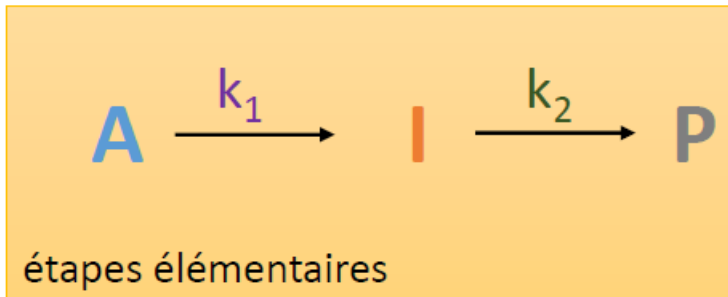
La vitesse de formation de P est fixée par la deuxième étape (l'étape lente)



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

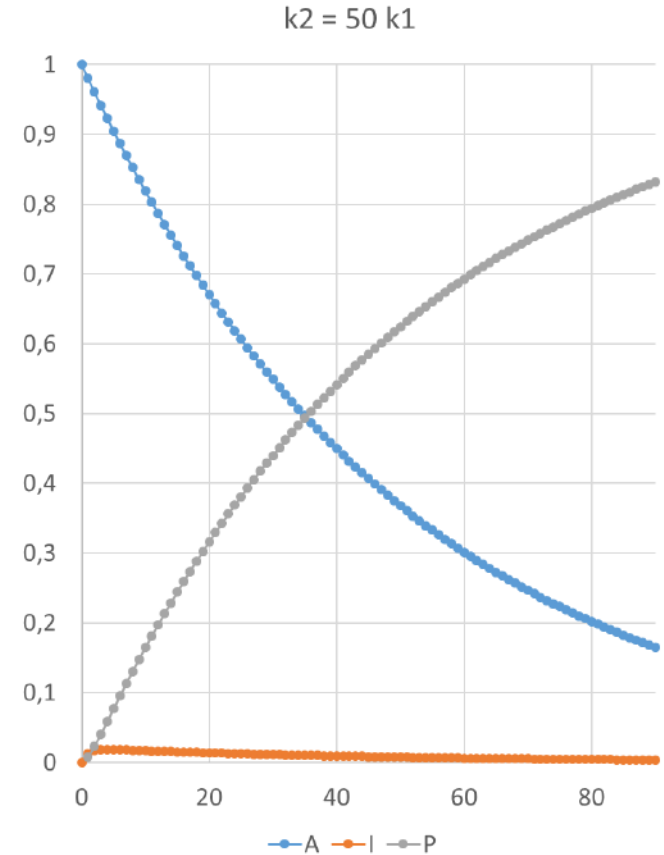
3. Réaction en plusieurs étapes

Avec $k_1 \ll k_2$



$$[P] = \left(1 + \frac{\overset{\text{négligeable}}{k_1 e^{-k_2 t}} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - \underset{\text{négligeable}}{k_1}}\right) [A]_0$$

$$[P] \approx (1 - e^{-k_1 t}) [A]_0$$

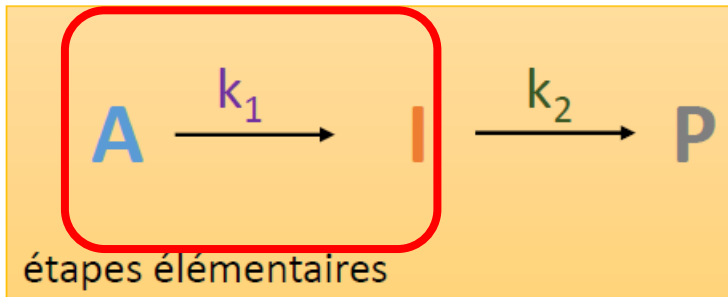


I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

3. Réaction en plusieurs étapes

$k_2 = 50 k_1$

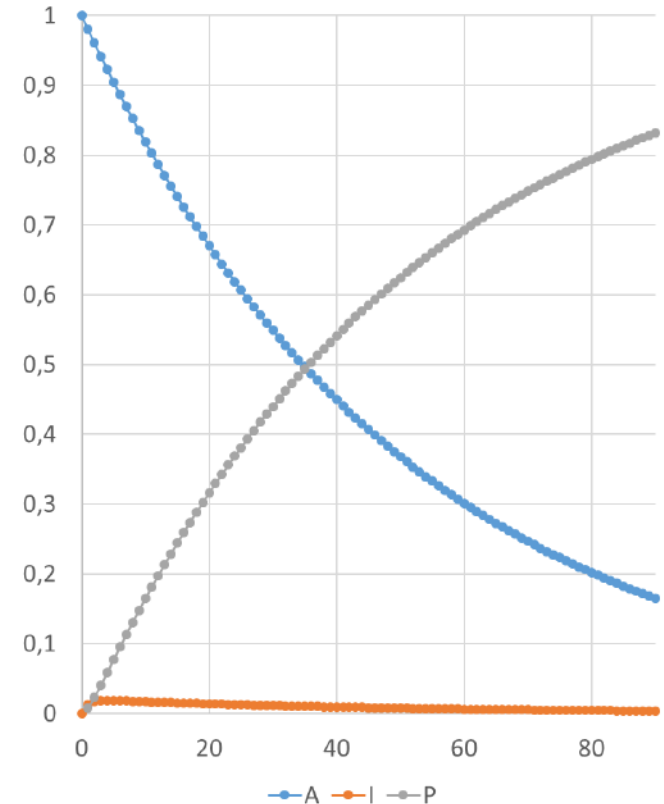
Avec $k_1 \ll k_2$
ECD



$$[P] = \left(1 + \frac{\overset{\text{négligeable}}{k_1 e^{-k_2 t}} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - \underset{\text{négligeable}}{k_1}} \right) [A]_0$$

$$[P] \approx (1 - e^{-k_1 t}) [A]_0$$

La vitesse de formation de P est fixée par la première étape (l'étape lente)



4. Etape déterminant la vitesse de réaction

La notion d'étape cinétiquement déterminante peut être généralisée à un mécanisme par stade ayant plus de 2 étapes

L'étape la plus lente va fixer la vitesse de réaction
soit parce que sa constante k est la plus petite
soit parce qu'elle implique une espèce de concentration très faible

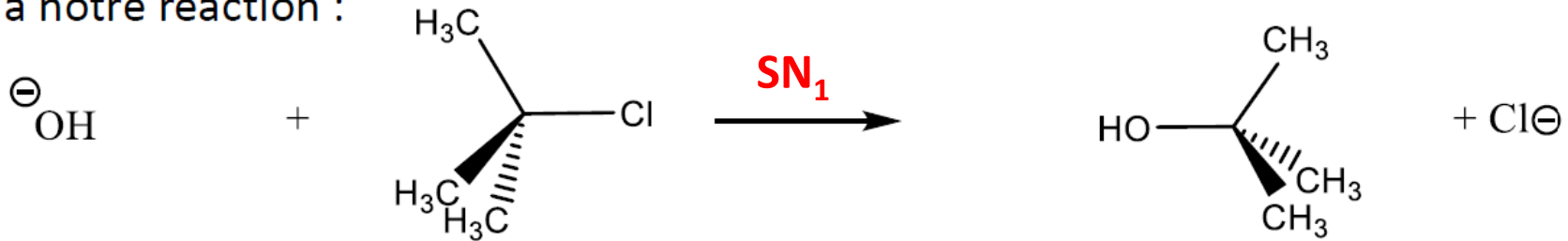
L'étape cinétiquement déterminante peut varier au cours de la réaction



I- Etude cinétique de quelques réactions complexes

4. Etape déterminant la vitesse de réaction

Revenons à notre réaction :



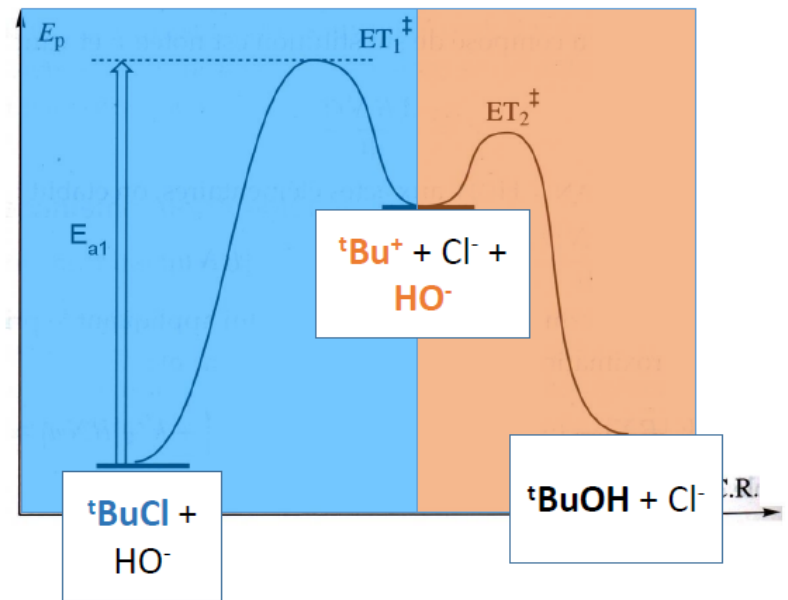
Nous avons appris que cette réaction se déroule en deux étapes (cf vidéo)

- formation d'un carbocation
- réaction du carbocation sur HO^-

En supposant que la formation du carbocation est l'ECD (« étape difficile »)

$$v = v(\text{étape 1}) = k[\text{tert-BuCl}]$$

car seul tert-BuCl participe à cette étape de molécularité 1



I- Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

Soit I un intermédiaire réactionnel :

- I n'intervient pas l'équation-bilan
- I est très réactif (réactivité de I très grande ; I facilement consommé et difficilement formé)
- Pour des instants dépassant les premiers instants de la réaction (période d'induction)

**Approximation des Etats
Quasi-Stationnaires (AEQS)
ou
Principe de Bodenstein :**

$$\frac{d[I]}{dt}=0$$

Attention, l'AEQS n'est applicable que si I est un intermédiaire réactionnel très réactif : I doit avoir une durée de vie très courte.

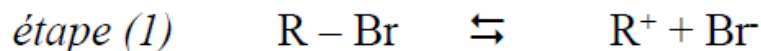


I- Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

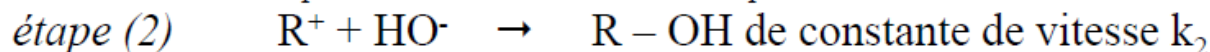
Méthode AEQS appliquée à l'exemple d'une réaction de type SN1

Equation globale de la réaction de vitesse v: $R-Br + HO^- \rightarrow R-OH + Br^-$

Mécanisme :



de constantes de vitesse k_1 dans le sens direct et k_{-1} dans le sens inverse



Expression des v_i

$$v_1 = k_1 [R-Br]$$

$$v_{-1} = k_{-1} [R^+].[Br^-]$$

$$v_2 = k_2 [R^+].[HO^-]$$

Expression de la vitesse globale en fonction des v_i :

Choisissons $R-OH$ par exemple car il n'intervient qu'une fois dans l'étape (2) $\Rightarrow v = v_2$

Inventaire des I_R et AEQS

Un seul I_R : R^+

Appliquons A.E.Q.S. à $R^+ \Rightarrow$

$$\frac{d[I_R]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$$

On remplace v_1 , v_{-1} et v_2 par leurs expressions, ce qui donne :

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

On reporte dans l'expression $v = v_2 = k_2 [R^+] [HO^-] \Rightarrow$ finalement

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