

CHAPITRE 7 : MECANISMES REACTIONNELS

Partie 2/2: Du mécanisme à la loi de vitesse

Dans les exemples ci-après, les indices « t » ne seront pas toujours indiqués pour alléger l'écriture. Mais les concentrations dépendent toujours du temps a priori.

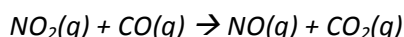
Une réaction se déroule en général en plusieurs actes élémentaires. Afin de comprendre les réactions chimiques (et pouvoir influencer sur leur déroulement), on cherche à établir leur mécanisme, c'est à dire à déterminer les actes élémentaires successifs qui composent la réaction.

Pour valider le mécanisme proposé pour une réaction, il faut que celui-ci permette de rendre compte des caractéristiques observées pour cette réaction : sélectivité, influence du solvant... et loi de vitesse.

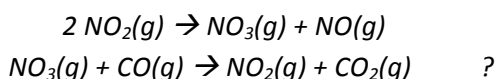
Il faut donc comparer la loi de vitesse théorique, déduite du mécanisme proposé, à celle obtenue expérimentalement (cf chapitre 5). Si elles concordent, alors le mécanisme proposé est possible.

L'objectif de ce paragraphe est d'exprimer la loi de vitesse attendue pour une réaction à partir de son mécanisme.

Par exemple, comment retrouver la loi de vitesse expérimentale $v(t)=k[\text{NO}_2]^2$ de la réaction

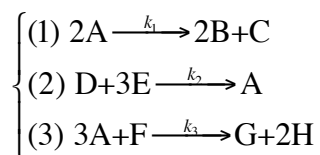


Connaissant son mécanisme :



I. EXPRESSION DE LA VITESSE DE FORMATION D'UNE ESPECE APPARAISSANT DANS PLUSIEURS ACTES ELEMENTAIRES

Exemple : Dans le même bécher ont lieu les réactions :



Comment exprimer la vitesse volumique de formation de A ?

Nous cherchons à exprimer la vitesse volumique de formation de A, le volume du réacteur étant considéré constant,

soit : $\vartheta_{f,A}(t) = \frac{d[\text{A}]_t}{dt}$. La variation de la concentration de A est due aux trois réactions : A disparaît dans les réactions (1) et (3) et apparaît dans la réaction (2).

$$\text{On a donc : } \vartheta_{f,A}(t) = \frac{d[\text{A}]_t}{dt} = \left(\frac{d[\text{A}]_t}{dt} \right)_{\text{réaction 1}} + \left(\frac{d[\text{A}]_t}{dt} \right)_{\text{réaction 2}} + \left(\frac{d[\text{A}]_t}{dt} \right)_{\text{réaction 3}}$$

Or, par définition, la vitesse volumique de la réaction i s'écrit :

$$\vartheta_i(t) = \frac{1}{\nu_{A,i}} \left(\frac{d[\text{A}]_t}{dt} \right)_{\text{réaction i}} \quad \text{donc} \quad \left(\frac{d[\text{A}]_t}{dt} \right)_{\text{réaction i}} = \nu_{A,i} \cdot \vartheta_i(t)$$

Par exemple : $\vartheta_1(t) = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 1}}$ donc $\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{réaction 1}} = -2 \cdot \vartheta_1(t)$

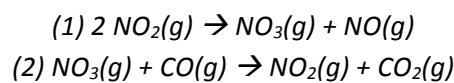
On en déduit donc : $\vartheta_{f,A}(t) = \frac{d[A]}{dt} = -2 \cdot \vartheta_1(t) + \vartheta_2(t) - 3 \cdot \vartheta_3(t)$.



Généralisation : Pour une espèce A intervenant dans plusieurs réactions ayant lieu dans le même réacteur (par exemple dans plusieurs actes élémentaires d'un même mécanisme), la vitesse volumique de formation de A s'écrira : $\vartheta_{f,A}(t) = \sum_i \nu_i \cdot \vartheta_i(t)$ où $\vartheta_i(t)$ est la vitesse volumique de la réaction i et ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de A dans cette réaction.



Exemple : Pour ce mécanisme en deux actes élémentaires :



Exprimer la vitesse de formation de NO_2 .

Et ensuite ? Nous cherchons à exprimer la loi de vitesse de cette réaction. On a :

$$v(t) = -\frac{d[\text{NO}_2]_t}{dt} = 2v_1(t) - v_2(t)$$

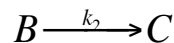
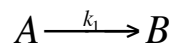
Les deux actes élémentaires suivant la loi de Van't Hoff, on a donc :

$$v(t) = -\frac{d[\text{NO}_2]_t}{dt} = 2k_1[\text{NO}_2]^2 - k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

NO_3 est un **intermédiaire réactionnel** : on ne contrôle pas sa concentration. Cette loi de vitesse n'est pas acceptable : il faut chercher à la modifier. On va alors faire appel à des **approximations**.

II. APPROXIMATION DES ETATS QUASI STATIONNAIRES (AEQS)

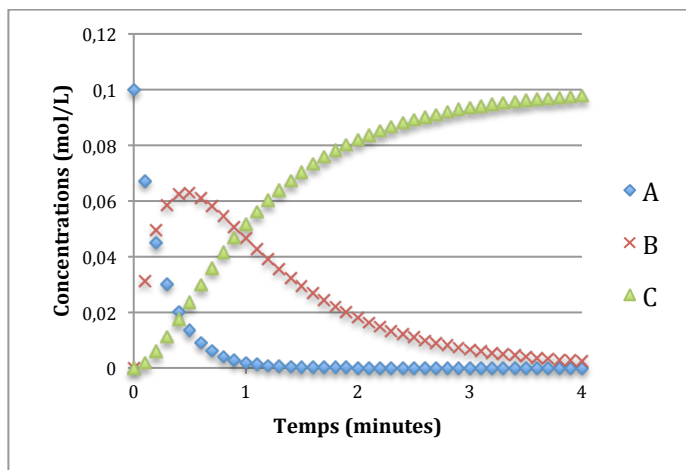
Etudions la transformation de A en C (Bilan : $A \rightarrow C$) selon le mécanisme suivant :



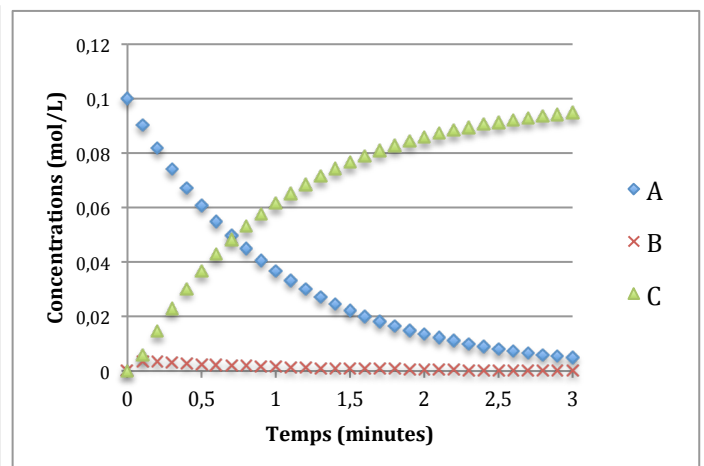
Ce mécanisme fait apparaître **un intermédiaire réactionnel B**. En résolvant les équations différentielles dont sont solutions les concentrations $[A]_t$, $[B]_t$ et $[C]_t$, on peut tracer $[A]_t$, $[B]_t$ et $[C]_t$ en fonction du temps.

Paramètres :

- $[A]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[B]_0 = [C]_0 = 0$
- Courbe a : $k_1 = 4 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$
- Courbe b : $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 25 \text{ min}^{-1}$



Cas a



Cas b

Sur la courbe (a), on remarque que l'intermédiaire réactionnel B est formé, puis consommé.

Dans le cas (b), B est **formé difficilement** (constante de vitesse faible pour la première réaction, qui forme B) et **consommé facilement** (constante de vitesse beaucoup plus grande pour la deuxième réaction, qui consomme B). On remarque alors que sa concentration **reste très faible** (B est consommé dès qu'il est formé) et **constante** : $\frac{d[B]}{dt} = 0$.

On dit que B est **dans un état quasi-stationnaire**.



Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) :

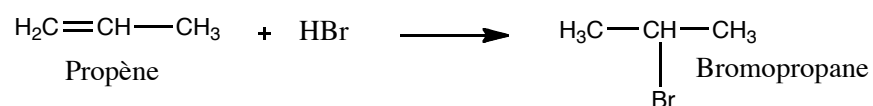
Si un **intermédiaire réactionnel IR** est **formé difficilement** (par une réaction d'énergie d'activation élevée) et **consommé facilement** (par une réaction d'énergie d'activation faible) alors on peut considérer que la concentration de IR **reste constante** (IR est consommé aussitôt qu'il est formé, il est dans **un état quasi stationnaire**) :

$$\frac{d[IR]_t}{dt} = 0$$

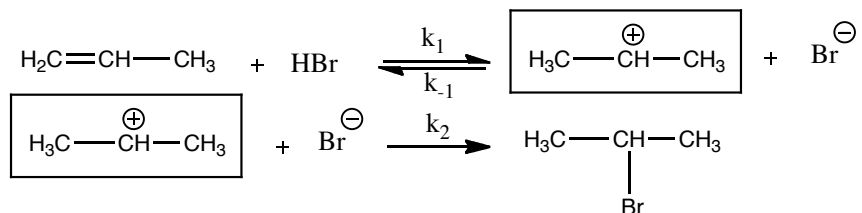


Exercice d'application : Cherchons à établir la loi de vitesse de la réaction d'hydrobromation du propène.

Bilan :



Mécanisme :



Remarque : On note sur chaque flèche la constante de vitesse associée à l'acte élémentaire considéré

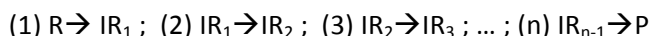
Ce mécanisme fait apparaître un intermédiaire réactionnel qui est un carbocation (encadré). Il sera noté C^+ .

III. APPROXIMATION DE L'ÉTAPE CINÉTIQUEMENT DÉTERMINANTE AECD

1. Mécanisme par stade

Il existe plusieurs types de mécanismes. Toutes les réactions au programme suivent un mécanisme par stades (ou mécanisme en séquence ouverte).

Dans un mécanisme **par stade**, le passage des réactifs aux produits se fait par une succession d'actes élémentaires (considérés renversables ou non) se déroulant toujours dans le même ordre :

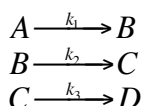


Les intermédiaires réactionnels sont formés au cours d'un acte élémentaire, puis irrémédiablement consommés au cours de l'acte élémentaire suivant.

Exemples de mécanismes par stade : Le mécanisme de la page précédente, le mécanisme de S_N1

2. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Étudions la transformation de A en D (Bilan : $A \rightarrow D$) selon le mécanisme suivant :



On a déterminé les vitesses $v_1(t)$, $v_2(t)$ et $v_3(t)$ au cours du temps pour :

- $[A]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Cas a : $k_1 = 4 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$; $k_3 = 2 \text{ min}^{-1}$
- Cas b : $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,01 \text{ min}^{-1}$; $k_3 = 2 \text{ min}^{-1}$
- Cas c : $k_1 = 0,01 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$; $k_3 = 2 \text{ min}^{-1}$

	t(min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
Cas a ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$v_1(t)$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
	$v_2(t)$	0	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	$v_3(t)$	0	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Cas b ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$v_1(t)$	2,5	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
	$v_2(t)$	0	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$v_3(t)$	0	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Cas c ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$v_1(t)$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	$v_2(t)$	0	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	$v_3(t)$	0	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Dans le cas (a), les vitesses v_1 , v_2 et v_3 sont différentes à tout instant (elles n'ont pas de raison d'être égales !).

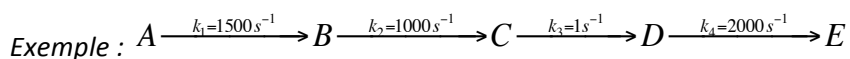
On remarque que dans le cas (b), $v_3 = v_2$ à tout instant : l'étape 2 a imposé sa vitesse à l'étape 3. Les constantes de vitesse montrent que dans ce cas l'étape 2 est beaucoup plus lente que les autres étapes.

Dans le cas (c), $v_3 = v_2 = v_1$ à tout instant : l'étape 1 a imposé sa vitesse à toutes les étapes suivantes. On remarque cette fois-ci que l'étape 1 est beaucoup plus lente que les étapes 2 et 3.

**Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD) :**

Dans le cas d'un mécanisme par stade, **si une des étapes est beaucoup plus difficile que les autres** (et que les étapes suivantes sont considérées comme non renversables), cette étape est appelée **étape cinétiquement déterminante** et impose sa vitesse aux étapes suivantes (et donc à la vitesse de formation des produits).

Pour bien comprendre : On peut comparer cette situation au travail à la chaîne : la vitesse de fabrication de l'objet final est limitée par la vitesse de l'étape la plus lente, quelque soit la vitesse des autres étapes.



L'étape cinétiquement déterminante est l'étape 3, sa constante de vitesse étant au moins 1000 fois plus faible que celles des autres étapes. On a alors $\frac{d[E]}{dt} \approx \vartheta_3(t)$

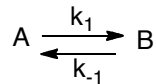
Remarque : Attention ! on ne peut comparer directement les constantes de vitesse que si elles ont la même unité !



Exercice d'application : Déterminer la loi de vitesse d'une réaction de S_N1 .

1. Equilibre chimique

Exemple : Soit la réaction suivante :



A l'équilibre, $[A]$ et $[B]$ sont constantes. On a donc $\frac{d[A]_{eq}}{dt} = 0 = -v_1(eq) + v_{-1}(eq)$



L'équilibre chimique est un équilibre dynamique : il s'agit de deux réactions opposées qui se déroulent à la même vitesse.

A l'échelle macroscopique, on n'observe donc aucun changement dans les quantités de A et B : la réaction est à l'équilibre .

Pendant cette même durée Δt , N molécules de B se changent en A

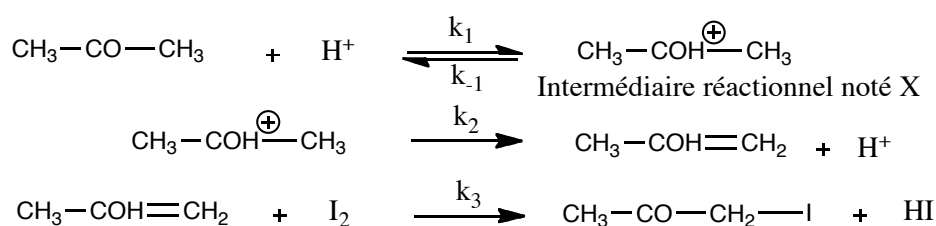
2. Prééquilibre rapide dans un mécanisme

$$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-I} + \text{IH}$$

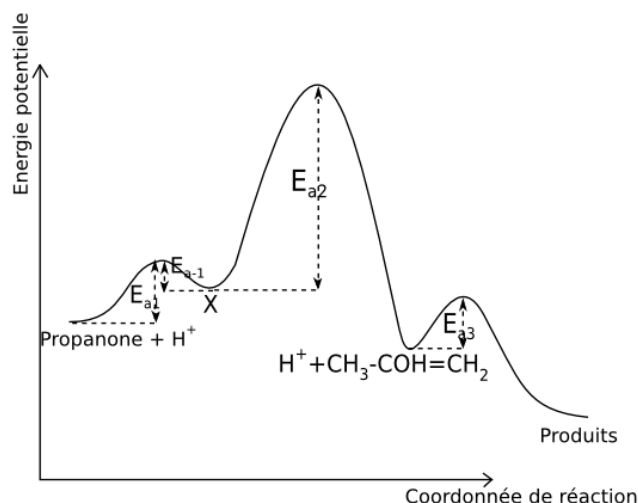
Propanone Iodopropanone notée IP

- *Bilan* : Propanone Iodopropanone notée IP
-
- *Cinétique* : La loi de vitesse de cette réaction, obtenue expérimentalement, s'écrit :

$$\vartheta(t) = k[\text{propanone}][H^+]$$
- *Mécanisme* : Le mécanisme proposé est le suivant :



▪ Profil énergétique :



Pour la première étape, les énergies d'activation E_{a1} du sens direct et E_{a-1} du sens indirect sont faibles : cet acte élémentaire est aisé dans les deux sens.

La deuxième étape est beaucoup plus difficile : l'énergie d'activation E_{a2} est importante.

La troisième étape est facile : l'énergie d'activation E_{a3} est faible.

Attention : L'intermédiaire réactionnel X est formé facilement : on ne peut pas lui appliquer l'AEQS.

L'étape (2) étant beaucoup plus difficile que les étapes (1) et (-1), la réaction (1) a le temps d'atteindre un état d'équilibre chimique. On dit qu'il s'agit d'un prééquilibre rapide.



Déterminer la vitesse de formation de IP.