

Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Introduction

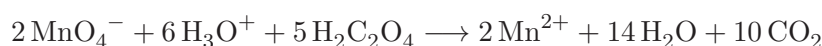
L'équation de réaction traduit un bilan : celui de la conservation de la matière à l'échelle macroscopique. A l'échelle microscopique, la réaction fait appel à un mécanisme réactionnel détaillant les étapes élémentaires aboutissant au bilan de l'équation de réaction.

Notre objectif dans ce chapitre sera de faire le lien entre une loi de vitesse établie expérimentalement et un mécanisme réactionnel envisagé de façon théorique grâce aux approximations évoquées dans le chapitre précédent.

I. Processus élémentaires

I.1. Définitions

Pour qu'une réaction chimique puisse avoir lieu, il faut qu'un certain nombre de molécules entrent en contact en un point donné de l'espace et à un instant donné. Prenons l'exemple de la réaction suivante :



Si l'on en croît cette équation de réaction, il faudrait envisager la rencontre simultanée de 13 ions ou molécules. La probabilité d'un tel événement est quasiment nulle ! Si la réaction devait être tributaire de tels événements, son évolution prendrait un temps infini. L'équation de réaction ne peut donc pas rendre compte du déroulement à l'échelle moléculaire de la réaction.

I.1.a. Processus élémentaire

Il s'agit d'une réaction dans laquelle le bilan de matière macroscopique traduit le comportement moléculaire à l'échelle microscopique des espèces prenant part à la réaction.

On retiendra que pour un processus élémentaire :

- l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal au coefficient stoechiométrique absolu,
- l'ordre partiel est donc toujours un nombre entier positif,
- l'ordre global est égal à la *molécularité* de la réaction, c'est-à-dire au nombre d'entités participant à ce processus,
- la molécularité d'un processus élémentaire est toujours faible : 1, 2 rarement 3.

I.1.b. Rôle des intermédiaires réactionnels

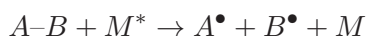
Pour connaître le mécanisme d'une réaction, il faut pouvoir rendre compte de sa vitesse en la décomposant en une succession de processus élémentaires faisant intervenir des intermédiaires réactionnels.

Rappels :

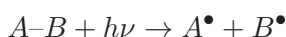
- les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne figurent pas dans l'équation de réaction globale,
- ils ne sont pas présents à l'état initial et disparaissent quand la réaction s'achève.

En phase gazeuse, ces intermédiaires sont le plus souvent des *radicaux*, c'est-à-dire des entités porteuses d'un électron célibataire. Les voies de formation de ces radicaux sont principalement de trois types :

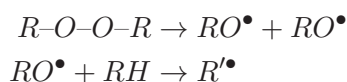
- ☞ **la thermolyse**, il s'agit de rompre une liaison par transfert d'énergie thermique à partir d'un élément extérieur porteur d'énergie noté M^* :



- ☞ **la photolyse**, rupture d'une liaison sous l'action d'un photon d'énergie $h\nu$:



- ☞ **les peroxydes**, ce sont des initiateurs de radicaux très utilisés :



Dans les subsections suivantes, nous allons étudier quelques exemples de processus élémentaires.

1.2. Processus élémentaire bimoléculaire

Il s'agit d'une réaction du type :

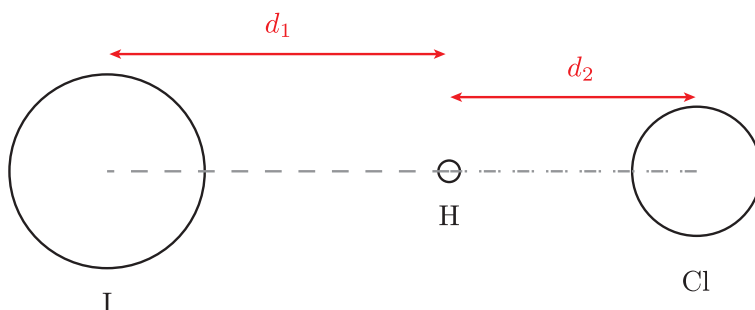


Ici, l'ordre global de la réaction est égal à la molécularité (c'est-à-dire 2) et une étude quantique montre que la vitesse de réaction est proportionnelle au nombre de collisions Z par unité de temps et de volume :

$$Z = \pi(R_{Cl} + R_{HI})^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} N_A [HI][Cl^\bullet]$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et μ la masse réduite du système : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{Cl^\bullet}} + \frac{1}{m_{HI}}$.

En négligeant la pesanteur, on peut définir l'énergie potentielle d'un système chimique, notée E_p , comme l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons des différentes espèces participant à la réaction. Dans notre cas, cette énergie ne dépend donc que de la distance d_1 séparant H et I d'une part, et de la distance d_2 séparant H de Cl d'autre part. Pour simplifier le problème, nous nous limiterons à une étude qualitative et à une collision *frontale*.



A l'état initial, $d_1 = d_{1,eq} = 161$ pm tandis que d_2 est arbitrairement grand : la réaction n'a pas commencé.

A l'état final, $d_2 = d_{2,\text{eq}} = 128 \text{ pm}$ tandis que d_1 est arbitrairement grand : la réaction est terminée.

A l'état intermédiaire, c'est-à-dire lorsque la réaction a lieu, d_1 et d_2 sont du même ordre de grandeur. L'énergie potentielle du système chimique est alors une fonction $E_p(d_1, d_2)$ qui définit dans l'espace à trois dimensions une surface dont l'allure est représentée sur la figure ci-dessous :

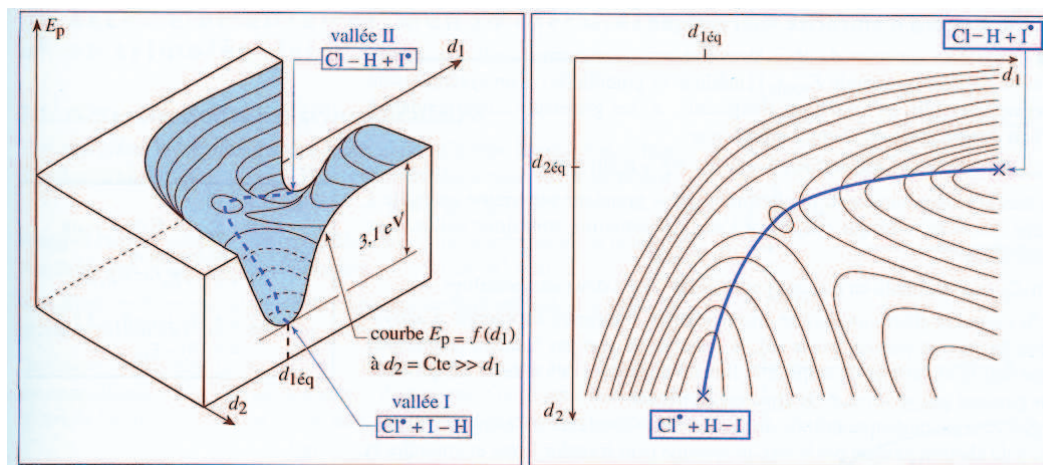


FIGURE 1 – Diagramme d'énergie potentielle en fonction des distances $d_1 = d(\text{HI})$ et $d_2 = d(\text{HCl})$

Pour passer de l'état initial à l'état final, il existe de nombreux chemins énergétiques possibles mais il en existe un moins coûteux que les autres. D'après le principe général de la physique, c'est ce chemin qui est le plus probable : on l'appelle *chemin réactionnel* du processus considéré.

1.2.a. Chemin réactionnel

Le chemin le plus emprunté est celui qui suit le fond de la vallée et passe par le col de la surface d'énergie potentielle, car c'est celui qui correspond à la barrière d'énergie potentielle la plus basse.

On voit ici que le système initial doit franchir une barrière de potentiel $E_a = 3,1 \text{ eV}$ pour que la réaction ait lieu. Seules les molécules ayant une énergie cinétique E_c supérieure à cette énergie d'activation E_a pourront réagir.

1.2.b. Coordonnée de réaction

La distance parcourue (ou abscisse curviligne) le long de ce chemin au cours de la réaction est appelée *coordonnée de réaction* (notée C.R.).

1.2.c. Profil énergétique

La coordonnée de réaction permet de présenter sous la forme d'un profil énergétique à deux dimensions le passage de l'état initial à l'état final via un état de transition de haute énergie comme le montre la figure ci-dessous.

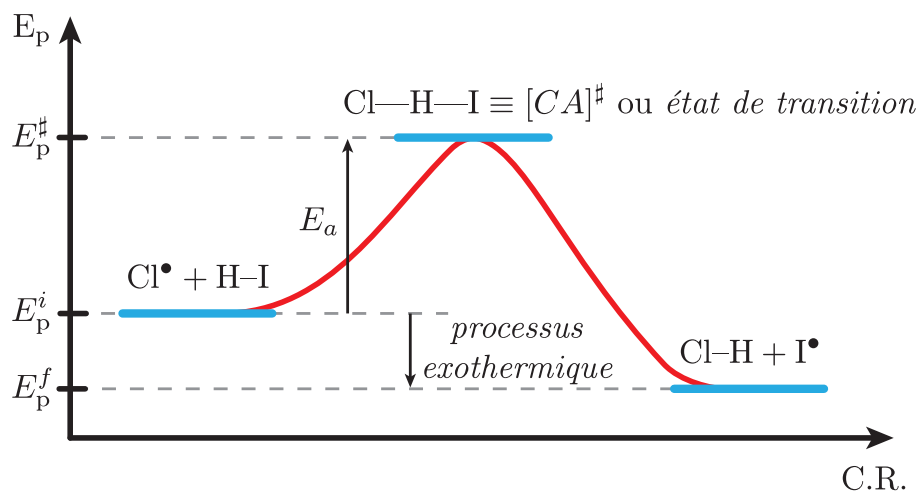


FIGURE 2 – Profil énergétique en fonction de la coordonnée de réaction C.R.

I.2.d. Etat de transition

L'état correspondant à l'énergie potentielle maximale est appelé *état de transition* du chemin réactionnel. La différence d'énergie potentielle entre l'état initial et l'état de transition représente l'énergie potentielle d'activation :

$$E_a = E_p^\ddagger - E_p^i \quad \text{ici} \quad E_a = 3,1 \text{ eV}$$

I.2.e. Réactions exothermique et endothermique

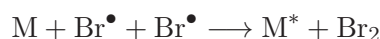
On constate dans la réaction de substitution de l'iode par le chlore sur l'hydrogène que l'énergie potentielle finale E_p^f est inférieure de 1,4 eV à celle de l'état initial E_p^i .

On retiendra que :

- lorsque l'état final se situe à une énergie potentielle *plus basse* que celle de l'état initial, on dit que le processus est *exothermique*,
- lorsque l'état final se situe à une énergie potentielle *plus haute* que celle de l'état initial, on dit que le processus est *endothermique*.

I.3. Processus élémentaire trimoléculaire

Bien que peu probables, ces processus existent mais on ne les rencontrent en général que dans des conditions extrêmes. A titre d'exemple, nous pouvons nous intéresser à la réaction de formation du dibrome à partir de radicaux :



où M est un partenaire de choc.

Pourquoi est-il nécessaire de faire appel à un processus trimoléculaire plutôt qu'au processus bimoléculaire beaucoup plus fréquent $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet$?

La réponse découle du principe de la **conservation de l'énergie d'un système isolé**.

Considérons un système constitué de deux atomes de brome. Son état est défini par la seule distance r les séparant au travers de l'énergie potentielle d'interaction $E_p(r)$. Selon la valeur de l'énergie totale (énergie mécanique du système) E_{totale} , le système peut exister dans deux états :

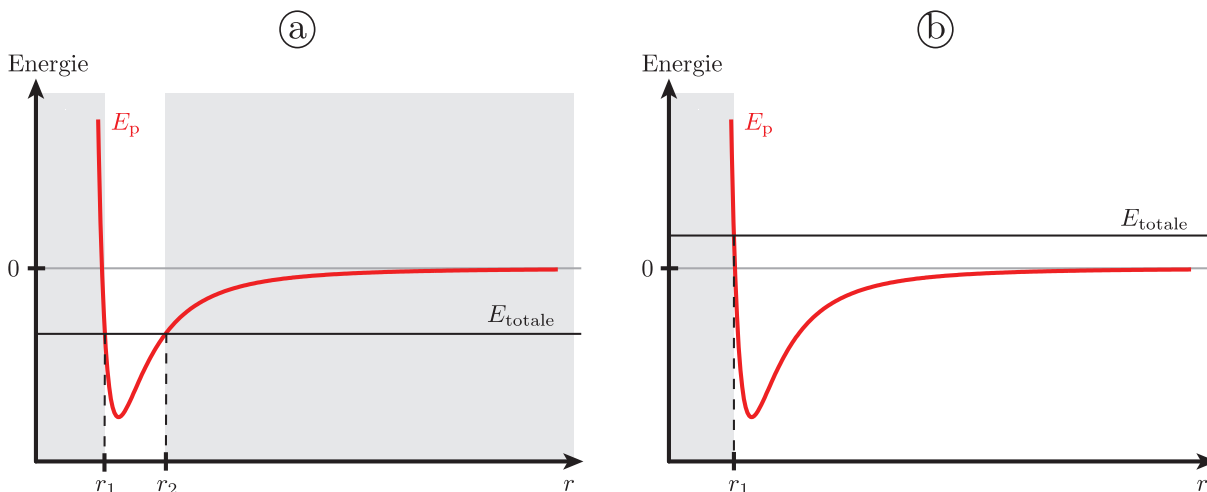


FIGURE 3 – Etat du système $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet$ suivant la valeur de E_{totale} . On a pris comme référence des énergies $E_p(\infty) = 0$.

- Ⓐ si $E_{\text{totale}} < 0$, les atomes de brome restent au voisinage l'un de l'autre : on a un état lié correspondant la molécule de dibrome Br_2 .
- Ⓑ si $E_{\text{totale}} > 0$, la molécule de dibrome ne peut exister car les deux atomes peuvent se trouver à l'infini l'un de l'autre : on a un état de diffusion.

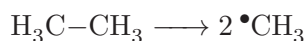
Lors d'un **choc bimoléculaire**, les deux atomes se trouvent initialement très éloignés l'un de l'autre. Leur énergie potentielle d'interaction est par conséquent nulle alors que leur énergie cinétique est positive. Leur énergie totale $E_{\text{totale}} = E_c + E_p$ est donc positive elle aussi. Au cours du choc les atomes se rapprochent et r diminue. On atteint une distance minimale, puis r se met à croître pour tendre à nouveau vers l'infini. **Au final le choc est inefficace** car les deux atomes ne se retrouvent pas liés.

Pour que l'on ait un **choc efficace** et que la molécule puisse se former, il faut que l'énergie totale du système constitué des deux atomes devienne négative : on aura alors effectivement un état lié. Ceci est impossible tant que les deux atomes forment un système isolé. Il est nécessaire qu'un **partenaire de choc** M soit présent pour absorber une partie de l'énergie libérée par la formation de la molécule de dibrome Br_2 . M est alors porté dans un état excité noté M^* .

Remarque : dans le cas où l'une des deux entités participant à la réaction est polyatomique, la molécule formée comporte plusieurs liaisons. L'énergie libérée lors de la formation de la nouvelle liaison peut exciter des modes de vibration et dans ce cas la formation de la molécule est possible par un processus bimoléculaire (ex : $\text{Cl}^\bullet + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{ClCH}_3$).

I.4. Processus élémentaire monomoléculaire

Ces processus correspondent à des réactions de décomposition comme :



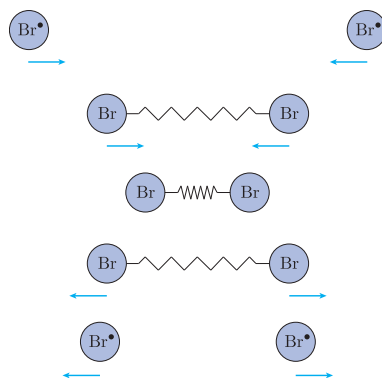
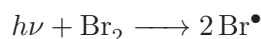


FIGURE 4 – *Inefficacité d'un choc bimoléculaire $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet$. Sans partenaire de choc, la molécule de dibrome n'existe que très brièvement (0,1 ps), à peine le temps d'une vibration.*

La molécule étant isolée au moment de la rupture, l'énergie nécessaire ne peut provenir que de la molécule elle-même : elle doit donc se trouver dans un état excité (photolyse avec des photons visibles ou ultraviolets).

Quelle est la loi de vitesse d'un processus photochimique ? Pour répondre à cette question intéressons-nous à la photolyse de la molécule de dibrome :



Si chaque photon est efficace et brise une liaison $\text{Br}-\text{Br}$, le nombre de molécules photolysées par unité de temps est égal au nombre de photons absorbés par unité de temps. Ce nombre est proportionnel au *flux absorbé* Φ_{abs} . La vitesse du processus de photolyse s'écrit alors :

$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = k \cdot \Phi_{abs}$$

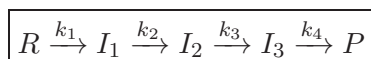
Pour les flux faibles, Φ_{abs} est proportionnel à la concentration en molécules absorbantes (Br_2 ici) et au flux incident Φ_0 . On a alors pour la vitesse du processus l'expression suivante :

$$v = k \cdot \Phi_0 \cdot [\text{Br}_2]$$

II. Exemples de mécanismes réactionnels

II.1. Mécanismes par stades, séquence ouverte

Il s'agit de mécanismes du type :

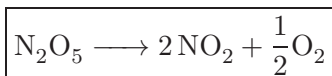


II.1.a. Séquence ouverte

Dans ces mécanismes, les intermédiaires réactionnels sont formés par une étape et consommés par la suivante. Il n'y a pas de régénération de ces intermédiaires. Le mécanisme est dit en *séquence ouverte* et la réaction se fait par *stades* : la succession de processus élémentaires se

déroule toujours dans le même ordre.

Pour illustrer ce mécanisme, nous allons étudier la dissociation du pentaoxyde d'azote :

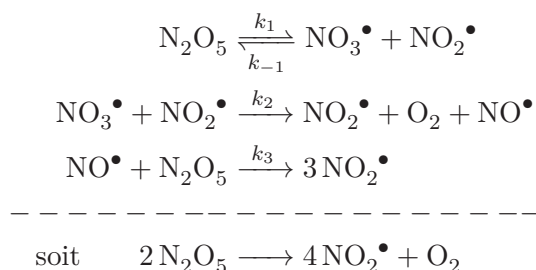


Cette réaction admet une vitesse globale et l'on admet que l'on peut écrire avec une bonne approximation les relations suivantes :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

L'énergie d'activation en phase gazeuse est de 103 kJ.mol⁻¹.

On propose le mécanisme suivant :



Ce mécanisme fait intervenir trois radicaux : NO[•], NO₂[•] et NO₃[•]. NO₂[•] est une espèce stable alors que NO[•] et NO₃[•] sont des intermédiaires réactionnels qui ne figurent pas dans le bilan de l'équation. Pour ces processus élémentaires, on peut écrire les lois de vitesse suivantes :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \\ v_{-1} &= k_{-1}[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] \\ v_2 &= k_2[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] \\ v_3 &= k_3[\text{NO}^\bullet][\text{N}_2\text{O}_5] \end{aligned}$$

Nous pouvons alors écrire les lois cinétiques qui en découlent pour chacune des espèces présentes. Commençons par les réactifs et les produits du bilan réactionnel :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -v_1 + v_{-1} - v_3 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2^\bullet]}{dt} = v_1 - v_{-1} + 3v_3 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_1 \quad (3)$$

Et appliquons ensuite l'AEQS aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{NO}_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \simeq 0 \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{NO}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \simeq 0 \quad (5)$$

On en déduit par conséquent :

$$v_1 = v_{-1} + v_3 \quad \text{et} \quad v_2 = v_3$$

On obtient alors respectivement dans (2) et dans (1) :

$$\frac{d[\text{NO}_2^\bullet]}{dt} = 4 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

et donc :

$$v = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2v_2 = 2k_2[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet]$$

Or d'après (4), on a en outre :

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - (k_{-1} + k_2)[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] = 0$$

et finalement :

$$v = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Grâce à l'application de l'AEQS on retrouve la vitesse globale de la réaction.

Cette expression peut encore se simplifier si l'on tient compte des ordres de grandeurs des constantes de vitesse des différents processus élémentaires. Les facteurs pré-exponentiels A_{-1} et A_2 sont du même ordre de grandeur mais les énergies d'activation sont différentes pour k_{-1} et k_2 . En effet, $E_{a,-1} \simeq 0$ tandis que $E_{a,2} = 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A 350 K, le rapport k_{-1}/k_2 est de $1,4 \cdot 10^3$. On peut donc négliger k_2 devant k_{-1} . On obtient alors :

$$v \simeq \frac{2k_1k_2}{k_{-1}}[\text{N}_2\text{O}_5] = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Remarque : Il est possible de déduire de ces calculs une valeur approximative de l'énergie d'activation de l'ensemble de la réaction. Compte tenu de la loi d'Arrhénius et grâce à la loi de vitesse précédente, on a :

$$E_a \simeq E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

L'acte (1) correspond à la rupture d'une liaison N–O à laquelle correspond une énergie d'activation importante : on a $E_{a,1} = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

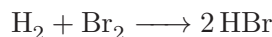
L'acte (-1) correspond à la formation d'une liaison N–O sans rupture de liaison préalable : on a $E_{a,-1} \simeq 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'acte (2) correspond à un processus complexe où des liaisons se rompent tandis que d'autres se forment : on a $E_{a,2} = 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'après les tables.

Au final, on obtient $E_a \simeq 109 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valeur proche de la mesure expérimentale de 103 kJ.mol^{-1} .

II.2. Mécanismes en chaîne, séquence fermée

Il s'agit de processus identiques à celui que l'on retrouve dans la réaction de formation de l'acide bromique :



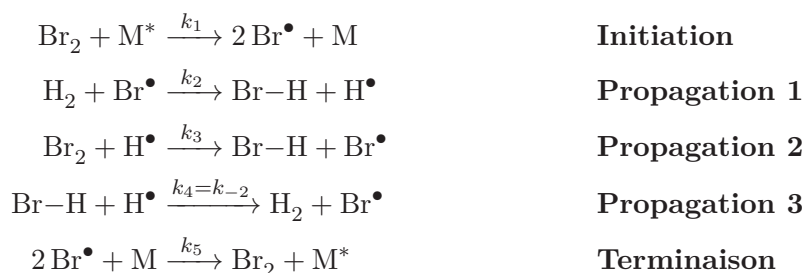
II.2.a. Séquence fermée

Dans ces mécanismes, les intermédiaires réactionnels sont régénérés au cours de la réaction. Certains processus peuvent alors se répéter un grand nombre de fois. Le mécanisme est dit en *séquence fermée* et la réaction se fait en *chaîne* : une réaction d'initiation entraîne tout un ensemble de processus qui se répètent en chaîne.

Dans le cas de la formation de l'acide bromique, on observe expérimentalement que la vitesse de réaction obéit à une loi de vitesse complexe de la forme :

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

Le mécanisme proposé ici comporte 3 étapes : une étape d'*initiation* ou d'*amorçage* dans laquelle les radicaux sont créés, une étape de *propagation* (constituée elle-même ici de trois processus) dans laquelle les radicaux réagissent et se régénèrent, une étape de *terminaison* aboutissant au produit de la réaction.



Les lois cinétiques s'écrivent :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [\text{Br}_2][\text{M}] \\ v_2 &= k_2 [\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] \\ v_3 &= k_3 [\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] \\ v_4 &= k_4 [\text{H}^\bullet][\text{HBr}] \\ v_5 &= k_5 [\text{Br}^\bullet]^2 [\text{M}] \end{aligned}$$

Pour la formation et la disparition des réactifs et des produits :

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -v_1 - v_3 + v_5 \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -v_2 + v_4 \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 \quad (8)$$

On applique alors l'AEQS aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 \simeq 0 \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 \simeq 0 \quad (10)$$

En effectuant (9)+(10) on obtient : $v_1 = v_5$ et ainsi dans (6) : $\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -v_3$.

(10) donne : $v_2 - v_3 - v_4 = 0$.

Ainsi dans (7) : $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -v_3$ et dans (8) : $\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -2\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$.

A partir de là, on retrouve la loi de vitesse globale :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = v_3 = k_3[\text{Br}_2][\text{H}^\bullet]$$

(10) donne :

$$k_2[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] - k_3[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}^\bullet][\text{HBr}] = 0$$

$$\text{d'où } [\text{H}^\bullet] = \frac{k_2[\text{H}_2][\text{Br}^\bullet]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

On peut simplifier cette expression. En sommant (9) et (10), on obtient : $v_1 = v_5$ d'où :

$$[\text{Br}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[\text{Br}_2]$$

d'où :

$$v = k_3 \frac{k_2[\text{H}_2] \left(\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[\text{Br}_2]^{1/2} \right)}{1 + k_4 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

et on retrouve bien au final :

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

La constante de vitesse globale k s'exprime donc comme :

$$k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}$$

ce qui permet d'exprimer l'énergie d'activation :

$$E_a = E_{a,2} + \frac{E_{a,1} - E_{a,5}}{2}$$