

■ CC3 ■ Mécanismes réactionnels

I Définitions et lois

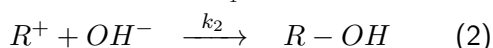
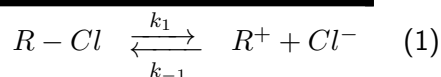
I.1 Actes élémentaires

• **Équations-bilan** : Les réactions chimiques sont des **équations bilan** qui traduisent un **bilan de matière macroscopique**. On peut d'ailleurs les multiplier par un coefficient quelconque. Par exemple : $R-Cl + OH^- \rightarrow R-OH + Cl^-$ peut aussi s'écrire $2R-Cl + 2OH^- \rightarrow 2R-OH + 2Cl^-$. Elles ne traduisent pas les comportements microscopiques. On ne sait pas si une molécule $R-Cl$ rencontre un hydroxyde OH^- . On sait simplement qu'en moyenne, une mole de $R-Cl$ disparaît avec une mole d'hydroxyde.

◇ **Définition** : On appelle **acte élémentaire** (ou **processus élémentaire**) une réaction ayant réellement lieu au niveau microscopique, *i.e.* se déroulant par passage direct du réactif au produit.

Ces réactions processus élémentaires font intervenir un faible nombre d'entité (< 3) qui ont des modifications structurales simples (rupture ou formation de 1 ou 2 liaisons).

• Exemple : l'équation-bilan précédente correspond à une combinaison des actes élémentaires ci-contre :



I.2 Molécularité

◇ **Définition** : On appelle **molécularité** d'un acte élémentaire le nombre d'espèces qui réagissent au cours de celui-ci.

• On connaît des actes élémentaires de molécularité égale à 1 (actes **mono-moléculaires** comme le processus élémentaire (1)), à 2 (actes **bimoléculaires** comme l'acte élémentaire (2)) et plus rarement à 3 (trimoléculaires).

Mis à part le cas des actes monomoléculaires, un acte élémentaire ne peut avoir lieu que suite à un choc entre les réactifs. La probabilité que plus de trois entités entrent simultanément en collision est trop faible pour que des actes de molécularité supérieure à 3 puissent exister.

Csqce :

Il est interdit de changer les coefficients des actes élémentaires.

Par exemple : La réaction (1) signifie que $R-Cl$ se décompose tout seul en un carbocation et du chlorure. Écrire cette réaction en la multipliant par 2 : $2R-Cl \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2R^+ + 2Cl^-$ est absurde car cela signifierait que 2 molécules $R-Cl$ doivent se rencontrer pour que la réaction ait lieu, ce qui est expérimentalement faux. Le faire serait non seulement contraire au mécanisme réel, mais aurait des conséquences mathématiques énormes dans la loi de Van't Hoff (Cf. §14).

I.3 Réactions simples et réactions complexes

• Les **réactions simples** se déroulent en un unique acte élémentaire.
• Les **réactions complexes**, en revanche, comportent au moins deux actes élémentaires. Au cours du processus, il y a apparition, puis disparition de certaines espèces, appelées **intermédiaires réactionnels**, qui n'interviennent donc pas dans le bilan réactionnel.

Les intermédiaires réactionnels sont classés en deux familles principales : les **intermédiaires ioniques** et les **intermédiaires radicalaires** (espèces qui possèdent un électron célibataire ou

plus).

• Les mécanismes réactionnels seront systématiquement proposés car ils ne peuvent être devinés. Ils résultent d'une longue analyse expérimentale.

I.4 Loi de Van't Hoff

- ◆ Les actes élémentaires admettent un ordre.
- ◆ Les ordres partiels des réactifs sont les coefficients dans l'acte.
- ◆ L'ordre total est la molécularité de l'acte.

Ex : $v_1 = k_1[R - Cl]$; $v_{-1} = k_{-1}[R^+][Cl^-]$ et $v_2 = k_2[R^+][OH^-]$

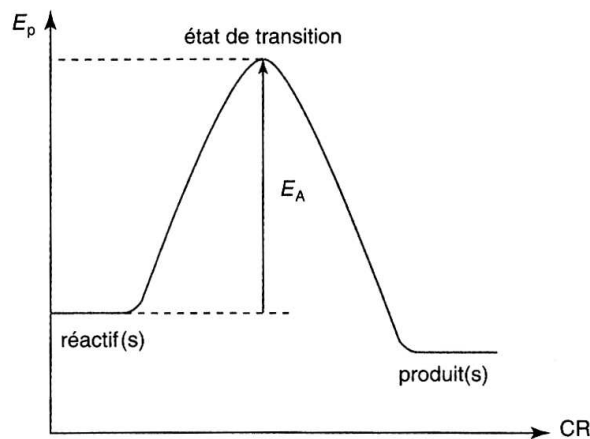
Attention : Les actes élémentaires obéissent toujours à la loi de Van't Hoff et admettent donc un ordre, mais on ne sait rien *a priori* pour une réaction bilan composée par de tels actes élémentaires.

Ainsi, rien ne nous dit que la réaction $R - Cl + OH^- \rightarrow R - OH + Cl^-$ admet un ordre.

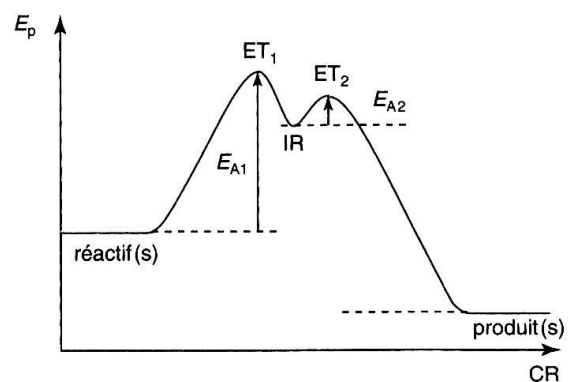
I.5 Loi d'Arrhénius et description énergétique

• Les actes élémentaires obéissent pratiquement toujours sur une plage de température donnée à la loi d'Arrhénius, chacun avec son facteur de fréquence et son énergie d'activation.

Profil énergétique d'un processus élémentaire



Profil énergétique d'une réaction en deux étapes



• Le **profil énergétique** (ou **profil réactionnel**) d'un acte élémentaire met en évidence l'existence d'une barrière énergétique lors du passage des réactifs aux produits. Pour que la réaction puisse se faire, il faut que les réactifs se rencontrent avec une énergie cinétique au moins égale à l'énergie d'activation \mathcal{E}_a .¹

◆ **Définition :** La configuration des atomes au maximum d'énergie potentielle est appelée état de **état de transition** ou **complexe activé**.

• Dans l'état de transition, certaines liaisons sont en cours de formation ou de rupture. Il ne faut pas le confondre avec les réactifs ou les produits, espèces stables qui correspondent à des minima locaux d'énergie potentielle.

Rq1 : Lorsque la température augmente, l'énergie cinétique des réactifs est plus importante la probabilité que deux réactifs se rencontrent avec une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation est plus forte.

Rq2 : La géométrie relative des réactifs au moment du choc a également une importance. Tous les chocs ne sont pas efficaces dans la mesure où ils ne conduisent pas tous à une réaction chimique.

Rq3 : Le chemin réactionnel choisi pour établir le profil énergétique est celui qui demande le moins d'énergie.

1. Dans un tel profil, l'évolution de l'énergie potentielle du système chimique est décrite en fonction d'un paramètre traduisant l'évolution de la transformation au niveau microscopique : la **coordonnée de réaction (CR)**.

I.6 Intermédiaires réactionnels (IR)

◇ **Définition** : Un **intermédiaire réactionnel (IR)** est présent dans le milieu réactionnel *pendant* le déroulement de la réaction *mais* il n'apparaît pas dans l'équation bilan : il s'agit d'une espèce chimique **très réactive** qui est formée au cours d'un acte élémentaire puis consommée au cours d'un autre.

a Rupture homolytique

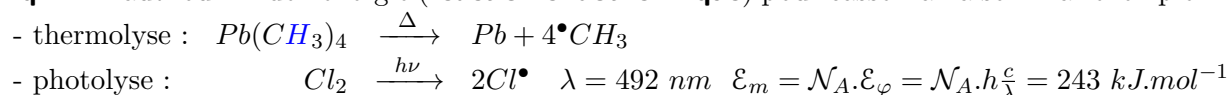
◇ **Définition** : La rupture homolytique d'une liaison $A - B$ donne des radicaux libres : $A - B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$

Rq1 : Cette rupture symétrique implique que la liaison $A - B$ soit peu polaire (A et B d'électronégativités peu différentes).

Rq2 : Les points représentent des électrons célibataires (schéma de Lewis) et sont marqués à titre indicatif. A^\bullet et B^\bullet ont des charges nulles !

Rq3 : On peut mettre en évidence expérimentalement ces radicaux libres par la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) qui détecte les électrons célibataires.

Rq4 : Il faut fournir de l'énergie (**réaction endothermique**) pour casser la liaison. Par exemple :



b Rupture hétérolytique

◇ **Définition** : La rupture hétérolytique d'une liaison $A - B$ donne un cation et un anion : $A - B \rightarrow A^+ + B^-$

Rq1 : Cette rupture asymétrique implique que la liaison $A - B$ soit polaire.

Par exemple : la réaction (1) ci-dessus ou bien : $H^{\delta+} - Cl^{\delta-} \rightarrow H^+ + Cl^-$ car $\chi(H) > \chi(Cl)$ (Cl est plus électronégatif que H).

Rq2 : Une telle rupture est également **endothermique**.

c Quelques possibilités de neutralisation d'IR

- Ils peuvent se combiner entre eux pour donner une espèce non réactive : cf. réaction (2) ci dessus ou bien : $2Br^\bullet \rightarrow Br_2$
- Ils peuvent heurter une molécule lente M et perdre leur énergie cinétique. On a alors M^* , molécule soit rapide, soit excitée mais non réactive dans le mécanisme considérée.
- Ils peuvent être **adsorbés** par la paroi du réacteur : l'IR reste comme « collé » quelque temps à la paroi avant que celle-ci le libère. C'est l'**adsorption** – qu'il ne faut pas confondre avec l'**absorption**. Ce phénomène se met en évidence en augmentant ou diminuant la surface du réacteur : la vitesse variera légèrement. On peut aussi mettre des billes dans le réacteur.

I.7 Approximation de l'Étape Cinétiquement Déterminante (AECD)

- Soit la réaction $A \rightarrow B$ qui se déroule en deux étapes élémentaires :
$$\begin{cases} A \xrightarrow{k_1} I & (1) \\ I \xrightarrow{k_2} B & (2) \end{cases}$$
 - L'intermédiaire I apparaît dans l'étape (1) avec une vitesse $v_f(I) = v_1 = k_1[A]$ et disparaît dans l'étape (2) avec une vitesse $v_d(I) = v_2 = k_2[I]$
Supposons que k_1 soit très inférieur à k_2 ($k_1 \ll k_2$). Dans ce cas, l'intermédiaire I disparaît très vite après son apparition, autrement dit : $v_2 \approx v_1$.
 - On dit alors que l'étape (2) est l'étape « facile » du processus, et que l'étape (1) est l'étape « difficile ».
 - Par ailleurs, la vitesse de la réaction est : $v = v_f(B) = \frac{d[B]}{dt} = k_2[I] = v_2 \approx v_1$.
- Csqce** : On constate donc que la vitesse d'apparition de B est limitée par la vitesse de l'étape

la plus difficile du mécanisme. C'est l'**étape cinétiquement déterminante** (ECD).

Soit une espèce chimique issue de plusieurs processus élémentaires successifs. Si l'un de ces processus est beaucoup plus difficile (énergie d'activation élevée) que les autres, alors il va imposer sa vitesse (la plus lente) aux étapes suivantes et donc à la réaction de formation des produits. Un tel processus est appelé **étape cinétiquement déterminante** (ou **cinétiquement limitante**).

Rq1 : Pour justifier que la vitesse globale de la séquence est très proche de celle de l'étape limitante, penser à la vitesse d'une chaîne industrielle, qui dépend de l'étape la plus lente.

Rq2 : par abus de langage, on dit parfois que l'étape (2) est plus rapide que l'étape (1). Mais ce vocabulaire est faux puisque $v_2 \approx v_1$.

I.8 Approximation de l'état quasistationnaire (AEQS) ou principe de Bodenstein

Un intermédiaire de réaction **IR** a généralement une réactivité très grande : les étapes qui le consomment sont plus faciles que l'étape qui le forme. Dans ce cas, sa concentration dans le milieu est toujours faible et quasi-constante très rapidement **après le début de la réaction**. L'approximation consiste à considérer que **pour un IR qui se forme difficilement et qui réagit facilement** :

$$\frac{d[IR]}{dt} \approx 0$$

I.9 Réactions en séquence ouverte (ou en cascade / ou par stades) → Cf. II

◇ **Définition** : Dans les réactions en **séquence ouverte**, les intermédiaires consommés au cours d'une étape ne sont pas régénérés lors d'une étape ultérieure. Le mécanisme se déroule donc selon une cascade de réactions successives.

I.10 Réactions en séquence fermée (ou en chaîne) → Cf. III

◇ **Définition** : Dans les réactions en **séquence fermée**, certains intermédiaires, appelés **porteurs de chaîne**, sont **consommés au cours d'une étape, puis régénérés au cours d'une étape ultérieure**. Certaines étapes du mécanisme se répètent donc cycliquement.

Un mécanisme en chaîne comporte trois types d'étapes :

- ◆ lors de la **phase d'initiation**, le ou les premier(s) intermédiaire(s) est (sont) formé(s) ;
- ◆ au cours des **étapes de propagation**, les intermédiaires sont consommés puis régénérés, et les produits se forment ; ces étapes constituent la **chaîne** ;
- ◆ dans la ou les **étape(s) de terminaison** (ou de **rupture**), les intermédiaires sont consommés sans être régénérés, pour donner des espèces non réactives.

I.11 Méthode mathématique

- Exprimer les vitesses v_i .
- Exprimer la loi de vitesse pour chaque IR avec les v_i , puis avec les $[A_j]$.
- Exprimer la vitesse v de la réaction globale avec l'espèce de la réaction globale intervenant *le moins souvent* dans le mécanisme.
- Éliminer les concentration des IR de l'expression de v .