

# 2 – MÉCANISMES RÉACTIONNELS

LE MÉCANISME D'UNE RÉACTION est la description de l'ensemble des modifications qui se déroulent à l'échelle moléculaire lors de la transformation des réactifs en produits. Il s'agit donc de décrire l'ordre dans lequel les espèces se rencontrent, les transferts électroniques qui se déroulent, les liaisons qui se rompent et celles qui se créent, etc. Dans la plupart des cas, le mécanisme se déroule en plusieurs étapes successives faisant apparaître des espèces intermédiaires.

Dans le chapitre précédent, on a considéré la cinétique à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire en étudiant la vitesse à laquelle un ensemble d'un grand nombre de molécules entre en réaction. Bien évidemment, la réaction d'une mole de molécules résulte d'un très grand nombre de transformations de molécules individuelles. Plus les transformations individuelles de molécules sont fréquentes, plus la vitesse macroscopique est grande. Il est donc logique de chercher un lien entre la vitesse des transformations à l'échelle moléculaire et la vitesse macroscopique de réaction. En d'autres termes, la loi de vitesse d'une réaction est reliée à la façon dont la réaction se déroule à l'échelle moléculaire, autrement dit à son mécanisme.

À partir du début du 20<sup>e</sup> siècle, et en particulier suite aux travaux de Max BODENSTEIN, la cinétique a ainsi été la technique de choix pour élucider les mécanismes de réaction. Elle est maintenant complétée par des méthodes plus poussées qui permettent de suivre « en direct » à l'aide de lasers les transformations subies par deux molécules en réaction. Si, pour l'instant, cette « visualisation » n'a été réalisée que sur des transformations très simples mettant en jeu deux molécules en phase gazeuse, les recherches se poursuivent activement sur ce sujet. Le prix Nobel de chimie a récompensé Ahmed ZEWAÏL en 1999 pour ses travaux pionniers en la matière.



Max BODENSTEIN (1871 - 1942)  
chimiste allemand



Ahmed ZEWAÏL (1946 - 2016)  
chimiste égyptien

## Plan du chapitre

<b>1</b>	<b>Description d'une réaction à l'échelle moléculaire</b>	<b>4</b>
1.1	Acte élémentaire	4
1.2	Molécularité	6
1.3	Vitesse d'un acte élémentaire; loi de Van't Hoff	6
1.4	Mécanismes en plusieurs actes élémentaires	7
1.5	Acte élémentaire et bilan réactionnel	11
<b>2</b>	<b>Étude des mécanismes réactionnels</b>	<b>11</b>
2.1	Étape cinétiquement déterminante	12
2.2	Exemple d'une réaction avec un pré-équilibre rapide	14
2.3	Réaction en deux actes élémentaires opposés	15
<b>3</b>	<b>Catalyse et catalyseur</b>	<b>18</b>
3.1	Présentation générale de la catalyse	18
3.2	Modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique	20

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<b>C.4.2 Modélisation microscopique : mécanismes réactionnels et lois de vitesse dans les cas simples</b> Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, acte élémentaire, intermédiaire réactionnel. Molécularité d'un acte élémentaire et loi de Van't Hoff. Profil réactionnel.	Retrouver l'équation de la réaction modélisation la transformation à partir d'un mécanisme réactionnel par stades. Écrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire.  Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé sur un profil réactionnel.
Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.  Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires successifs. Notion d'étape cinétiquement déterminante.	<b>Capacité numérique</b> : à l'aide d'un langage de programmation, tracer l'évolution des concentrations par résolution numérique de l'équation différentielle. Exprimer en terme de concentrations l'égalité des vitesses à l'équilibre dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.
Traitement cinétique d'un mécanisme : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation du pré-équilibre rapide.	Reconnaître, à partir d'informations fournies, les conditions d'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, ou de l'approximation du pré-équilibre rapide et établir la loi de vitesse de réaction à partir d'un mécanisme réactionnel. Confronter le résultat à la vitesse expérimentale.

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<b>C.4.3 Catalyse, catalyseurs</b> Catalyse d'une transformation, catalyseur.  Intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel.	Citer les propriétés d'un catalyseur, et identifier un catalyseur d'une transformation à l'aide de données expérimentales.  Reconnaître un catalyseur dans un mécanisme réactionnel. Mettre en évidence un effet catalytique par comparaison des profils réactionnels sans et avec catalyseur.
Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat. Modèle de Michaelis et Menten avec et sans inhibiteur.	Établir la loi de vitesse de formation d'un produit dans le cadre du modèle de Michaelis et Menten avec pré-équilibre rapide, les mécanismes avec inhibiteurs étant fournis.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

# 1 Description d'une réaction à l'échelle moléculaire

Tout ce chapitre porte sur la description des processus réactionnels à l'échelle des molécules. Toutes les écritures du type  $P \rightarrow Q$ , se lisent donc : « une molécule P se transforme en une molécule Q ».

## 1.1 Acte élémentaire

### 1.1.1 Définition d'un acte élémentaire

Considérons la transformation d'une molécule (ou d'un groupe de molécules) en une autre molécule (ou un autre groupe de molécules), autrement dit un processus chimique au niveau moléculaire. Si ce processus se fait des réactifs aux produits sans passage par aucune espèce intermédiaire détectable, on dit qu'il s'agit d'un **acte élémentaire**, ou d'une **étape élémentaire**, ou encore d'un **processus élémentaire**. Un acte élémentaire est donc un processus qu'il n'est pas possible de décomposer en deux processus plus simples.

Cette notion dépend des techniques d'étude. En effet, ne pas détecter d'intermédiaire ne signifie pas qu'il n'y en a pas. Cependant, les techniques actuelles d'analyse permettent de suivre des processus extrêmement courts (de l'ordre de la picoseconde) ; à de telles échelles de temps, on peut présumer que si on ne détecte pas d'intermédiaire, c'est qu'il n'y en a pas<sup>1</sup>.

Certains processus peuvent difficilement être décomposables en des processus plus simples, et sont donc des actes élémentaires :

- la rupture d'une liaison :  $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^\bullet$  ;
- la formation d'une liaison :  $CH_3^\bullet + H^\bullet \rightarrow CH_4$  ;
- la formation d'une liaison simultanément à la rupture d'une autre liaison<sup>2</sup>.

Le principe du moindre changement de structure affirme que tout processus impliquant la rupture de deux liaisons ou plus, ou la formation de deux liaisons ou plus, doit être considéré comme suspect en tant qu'acte élémentaire<sup>3</sup>.

### 1.1.2 Aspect énergétique d'un acte élémentaire

Pour décrire l'avancement d'un processus réactionnel à l'échelle moléculaire, on ne peut pas utiliser la notion d'avancement, qui est une grandeur macroscopique exprimée en mole, et qui indique quelle proportion d'un ensemble de molécules de réactif s'est transformé en produit. Ce qu'on veut ici, c'est décrire à quel point la structure de la molécule réactif P est modifiée et s'est rapprochée de la structure de la molécule produit Q.

L'avancement du processus est décrit par la variation d'un paramètre défini à l'échelle moléculaire, appelé la **coordonnée de réaction**, dont la variation est monotone et directement liée à l'avancement du processus réactionnel. C'est par exemple, la distance entre deux atomes initialement lié par une liaison covalente qui se rompt au cours du processus ; cette distance augmente tout au long du processus et sa valeur permet bien de décrire le passage du système initial (dans lequel cette liaison existe) au système final (dans lequel la liaison n'existe plus). Il n'est pas nécessaire de définir explicitement ce qu'est la coordonnée de réaction.

Lors de la transformation de P en Q, l'énergie potentielle du système prend une succession de valeurs entre la valeur initiale et la valeur finale. Le **profil réactionnel** est le diagramme donnant l'énergie potentielle du système à l'échelle moléculaire au cours de la transformation menant du ou des réactifs P au(x) produit(s) Q, en fonction d'une coordonnée de réaction.

On peut montrer théoriquement que, dans tous les cas, le profil réactionnel d'un acte élémentaire présente un maximum d'énergie potentielle. Le maximum d'énergie atteint est appelé **l'état de transition** du processus, noté conventionnellement avec le symbole ‡.

---

1. Il est maintenant possible de faire réagir isolément une *unique* molécule avec une autre *unique* molécule, et de suivre le déroulement de la réaction dans le temps très court durant lequel elle se fait (c'est l'objet des travaux d'Ahmed ZEWAIL). Dans de telles conditions, encore limitées à des réactions mettant en jeu des molécules très simples et en phase gazeuse, on est certain de l'existence ou non d'entités intermédiaires.

2. C'est le cas du mécanisme de la substitution nucléophile bimoléculaire qu'on étudiera ultérieurement en chimie organique.

3. Attention ! suspect ne signifie pas impossible. Il existe des exceptions avérées, comme les cycloadditions, telles la réaction de Diels et Alder en chimie organique.

Pour parvenir à son état final Q, le système initial P doit donc franchir une barrière énergétique  $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$ , qu'on peut qualifier de barrière d'activation. La probabilité que la transformation  $P \rightarrow Q$  ait lieu est d'autant plus grande que  $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$  est faible.

Le **chemin réactionnel** est l'ensemble des états successifs du système lors de la transformation menant des réactifs aux produits d'un acte élémentaire. Le système moléculaire à l'état de transition est appelé le **complexe activé**; sa structure est souvent difficile à connaître puisque, par définition de l'énergie potentielle, le complexe activé est l'état le moins stable du système réactionnel au cours du processus<sup>4</sup>.

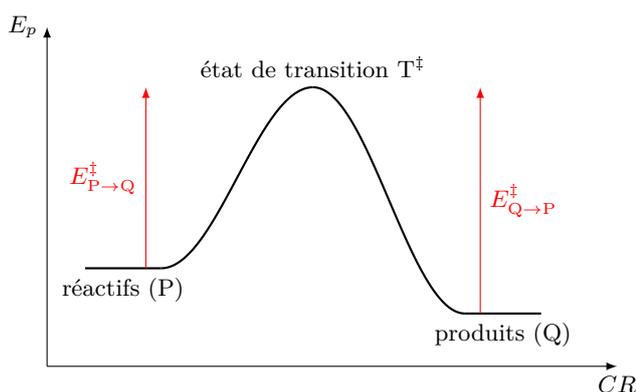


FIGURE 1 – Profil réactionnel d'un acte élémentaire.

### 1.1.3 Lien avec le facteur cinétique température

Si la température augmente, l'énergie cinétique des molécules augmente, et l'énergie qu'une molécule peut récupérer au cours d'un choc est en moyenne plus élevée. En conséquence, la probabilité que le système moléculaire réactif P dispose de l'énergie  $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$  augmente et la probabilité que le système puisse franchir l'état de transition augmente. Autrement dit, le nombre de molécules qui réagissent par unité de temps augmente, et on retrouve l'influence classique de la température<sup>5</sup>.

### 1.1.4 Principe de réversibilité microscopique

On se rappelle que la coordonnée de réaction est une grandeur qui varie de façon monotone de la valeur qu'elle a dans le système moléculaire P à la valeur qu'elle a dans le système moléculaire Q. C'est par exemple la distance entre deux atomes qui sont impliqués dans une liaison qui se rompt. Il n'y a aucune raison qu'on ne puisse pas imaginer de lire la coordonnée de réaction « dans l'autre sens », ce qui correspondrait dans l'exemple précédent à la formation d'une liaison par rapprochement des deux atomes.

Si on étudie l'acte élémentaire inverse du précédent :  $Q \rightarrow P$ , il est alors logique que le diagramme d'énergie en fonction des paramètres moléculaires est le même : le système passe par les mêmes états lors du processus inverse que lors du processus direct. En conséquence, le chemin réactionnel et l'état de transition sont les mêmes pour un acte élémentaire et l'acte élémentaire inverse ; c'est le :

**principe de réversibilité microscopique** : tout acte élémentaire peut se faire dans les deux sens, en suivant le même chemin réactionnel, et donc en passant par le même état de transition.

Les énergies à franchir pour réaliser la réaction dans un sens ou dans l'autre, soit  $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$  pour l'acte élémentaire dans le sens direct et  $E_{Q \rightarrow P}^\ddagger$  pour l'acte élémentaire dans le sens inverse, n'ont aucune raison d'être égales. Elles dépendent des énergies relatives des réactifs et des produits par rapport à celle de l'état de transition. Les probabilités de l'acte élémentaire dans un sens ou dans l'autre sont donc *a priori* différentes<sup>6</sup>.

4. Il est impossible d'isoler l'état de transition, puisqu'il évolue spontanément vers un état plus stable (d'énergie plus petite). Les travaux d'Ahmed ZEWAIL ont cependant ouvert la voie à l'analyse des processus en temps réel et donc à la caractérisation des états de transition.

5. Il est tentant de relier le diagramme d'énergie potentielle du système à l'échelle moléculaire à la relation empirique d'Arrhenius. En effet, on a interprété l'énergie d'activation  $E_a$  comme une barrière d'énergie à franchir, ce qui est également une interprétation de l'énergie  $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$ . Cependant, ces deux grandeurs correspondent à des échelles différentes : échelle macroscopique pour  $E_a$  (énergie à fournir pour faire réagir une mole de molécules lors d'une réaction globale) et échelle moléculaire pour  $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$  (énergie à fournir pour qu'un unique acte élémentaire ait lieu). Elles sont reliées, mais de façon complexe.

6. Notons que le principe de réversibilité microscopique interdit de remplacer la coordonnée de réaction par le temps. En effet, le

## 1.2 Molécularité

La **molécularité** d'un acte élémentaire est le **nombre de particules** qui réagissent effectivement au cours de cet acte. C'est donc nécessairement un **nombre entier**.

Un acte élémentaire est **monomoléculaire** (ou **unimoléculaire**) si sa molécularité est 1, c'est-à-dire si une molécule seule réagit isolément au cours de cet acte. C'est le cas de l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique.

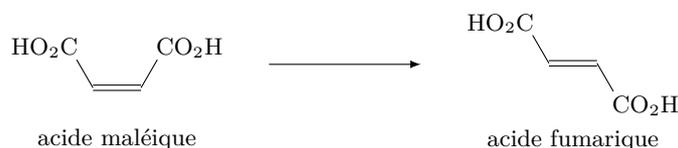


FIGURE 2 – Exemple d'acte élémentaire monomoléculaire.

L'apport d'énergie nécessaire au franchissement de la barrière de transition peut se faire :

- par absorption d'un photon (on parle d'activation photochimique) ;
- en soumettant le milieu à des ultrasons (activation sonore) ;
- par accumulation d'énergie lors de multiples chocs avec d'autres molécules (activation thermique), jusqu'à ce que la molécule dispose d'assez d'énergie et que celle-ci se concentre, au hasard des vibrations des différentes liaisons, sur celle qui doit se rompre.

Un acte élémentaire est **binomoléculaire** si sa molécularité vaut 2, autrement dit si deux molécules réagissent l'une avec l'autre au cours d'un choc. L'apport d'énergie a lieu par absorption d'une partie de l'énergie cinétique des molécules lors de la collision entre elles. C'est le cas de la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire suivante.



FIGURE 3 – Exemple d'acte élémentaire bimoléculaire.

Quelques actes élémentaires trimoléculaires sont connus<sup>7</sup>. En revanche, on ne connaît aucun acte élémentaire de molécularité supérieure ou égale à 4. En effet, il est très peu probable que 4 particules se rencontrent au même instant dans le milieu réactionnel, et encore moins qu'elles soient correctement positionnées pour réagir toutes les unes avec les autres.

## 1.3 Vitesse d'un acte élémentaire ; loi de Van't Hoff

On cherche à savoir comment s'exprime le nombre de molécules qui réagissent par unité de temps, c'est-à-dire qui franchissent la barrière de transition, autrement dit comment s'exprime la vitesse d'un acte élémentaire en fonction des concentrations des réactifs.

Raisonnons sur un acte élémentaire monomoléculaire, qui se déroule par activation photochimique. Considérons un milieu réactionnel contenant une molécule A à la concentration  $C_A$  irradiée par un flux de photons donné ; soit  $N$  le nombre de photons qui sont absorbés par A par unité de temps. Si on double la concentration

diagramme d'énergie peut se lire dans un sens ( $P \rightarrow Q$ ) ou dans l'autre ( $Q \rightarrow P$ ) selon que l'acte élémentaire se déroule dans un sens ou dans l'autre. Si le temps était tracé en abscisse, cela signifierait que réaliser l'acte élémentaire dans le sens inverse reviendrait à remonter le temps !

7. Il s'agit exclusivement des recombinaisons entre deux atomes isolés, comme  $2H \rightarrow H_2$ , pour lesquels l'intervention d'une troisième molécule est nécessaire pour des raisons énergétiques.

de A, pour un flux de photons identiques, chaque photon a une probabilité deux fois plus grande de rencontrer une molécule A, donc le nombre de photons qui sont absorbés par A par unité de temps est  $2N$ . Autrement dit, si on double la concentration de A, on double la probabilité qu'un photon soit absorbé et on double la probabilité que l'acte élémentaire se déroule. Finalement, la vitesse avec laquelle A disparaît est proportionnelle à  $[A]$ , soit  $v = k[A]$ .

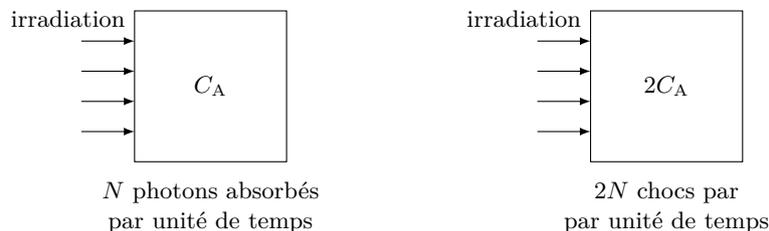


FIGURE 4 – Probabilité d'un acte élémentaire monomoléculaire.

Menons un raisonnement analogue pour un acte élémentaire bimoléculaire. Soit deux molécules A et B de concentration  $C_A$  et  $C_B$ , et soit  $N$  le nombre de chocs entre une molécule A et une molécule B par unité de temps. Si on double la concentration de A, la probabilité qu'une molécule B rencontre une molécule A double, soit un nombre de chocs par unité de  $2N$  entre A et B. Symétriquement, si on double la concentration de B, la probabilité qu'une molécule A entre en collision avec une molécule B double, soit  $2N$  chocs par unité de temps. En conséquence, la probabilité que A et B entrent en collision et réagissent est proportionnel à  $[A]$  et à  $[B]$ , soit :  $v = k[A] \times [B]$ .

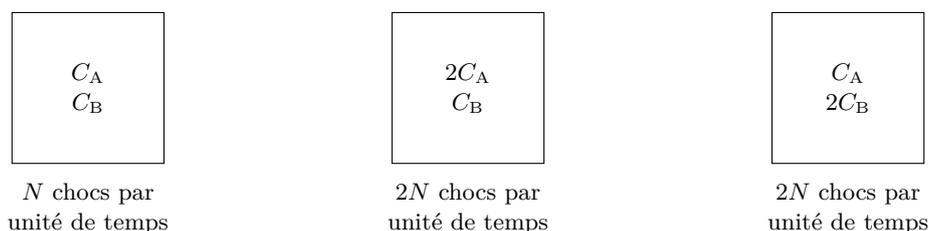


FIGURE 5 – Probabilité d'un acte élémentaire bimoléculaire.

**Loi de Van't Hoff** : pour un acte élémentaire, l'ordre est égal à la molécularité.

Un acte élémentaire monomoléculaire  $A \rightarrow$  produits est du premier ordre :

$$v = k[A]$$

Un acte élémentaire bimoléculaire  $A + B \rightarrow$  produits est du deuxième ordre :

$$v = k[A][B]$$

## 1.4 Mécanismes en plusieurs actes élémentaires

On appelle **réaction simple** un bilan réactionnel qui, au point de vue mécanistique, se déroule en un unique acte élémentaire.

Une **réaction complexe** est une réaction qui ne se déroule pas en un seul acte élémentaire, mais au contraire qui **se déroule en plusieurs actes élémentaires successifs**. Dans ce cas, l'expression finale de la vitesse est telle que la réaction peut ou non admettre un ordre<sup>8</sup>.

### 1.4.1 Intermédiaires réactionnels

Si une réaction complexe se déroule en plusieurs actes élémentaires successifs, il doit apparaître, au cours de la réaction, des espèces chimiques qui ne figurent pas dans le bilan de la réaction. Supposons que la réaction  $A \rightarrow B$  se déroule en deux actes élémentaires successifs. Dans ce cas, A ne se transforme pas directement en B, mais d'abord en une autre espèce I, qui elle-même se transforme par la suite en B.

L'espèce I est appelée **intermédiaire réactionnel** ou **centre actif**. Il apparaît puis disparaît au cours de la réaction. Sa durée de vie est souvent courte, voire très courte. On peut parfois les détecter et les identifier. On peut parfois deviner leur existence sans pouvoir les identifier, tant leur durée de vie est brève. Pour certaines réactions, elle est si courte qu'on ne soupçonne même pas leur existence ; on a alors l'impression d'avoir affaire à un acte élémentaire, impression qui sera peut-être infirmée si des techniques d'étude plus poussées sont mises au point.

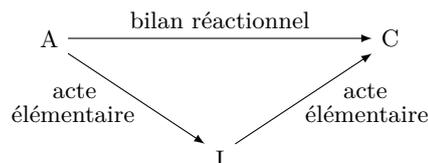


FIGURE 6 – Intermédiaire réactionnel.

Il existe deux grandes familles d'intermédiaires réactionnels : les intermédiaires ioniques et les intermédiaires radicalaires.

### 1.4.2 Intermédiaires ioniques

Les intermédiaires ioniques sont issus de la **rupture hétérolytique** d'une liaison, c'est-à-dire une rupture au cours de laquelle les deux électrons de la liaison sont emportés par le même atome<sup>9</sup>. On rencontre un tel intermédiaire dans les réactions de substitution nucléophile monomoléculaire<sup>10</sup>, dont la première étape est une rupture hétérolytique menant à un carbocation, molécule organique comportant un atome de carbone déficitaire en électron et chargé positivement.

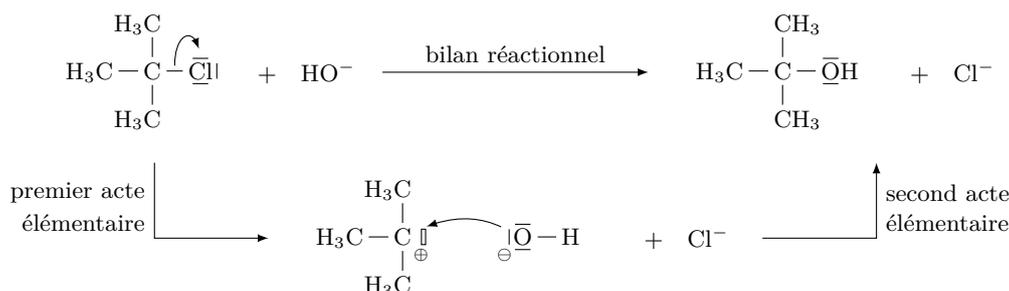


FIGURE 7 – Passage par un intermédiaire ionique lors d'une  $S_N1$ .

Le carbocation comporte un atome de carbone porteur d'une lacune électronique. Entouré de seulement 6 électrons, cet atome est largement déficitaire par rapport à l'octet, ce qui explique que cette entité soit nettement moins stable que les réactifs et les produits, et ait donc une durée de vie limitée.

8. On rappelle que si la réaction admet un ordre, celui-ci n'a aucun rapport avec les coefficients stœchiométriques du bilan réactionnel.

9. Cela arrive principalement lorsque les deux atomes de la liaison ont des électronégativités très différentes.

10. Les substitutions nucléophiles monomoléculaires  $S_N1$  seront étudiées en chimie organique.

### 1.4.3 Intermédiaires radicalaires

Les intermédiaires radicalaires<sup>11</sup> sont issus de la **rupture homolytique** d'une liaison, au cours de laquelle les deux électrons sont partagés entre les deux atomes. Fréquemment (mais pas toujours), les ruptures homolytiques concernent des liaisons symétriques, c'est-à-dire reliant deux atomes identiques ; c'est le cas de la dissociation de molécules diatomiques (à deux atomes) homonucléaires (les deux atomes ont le même noyau, donc correspondent au même élément chimique) :  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$  ou  $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$ .

Dans de très nombreux cas, on forme des radicaux dans un milieu réactionnel à l'aide de **peroxydes**, molécules qui comportent une liaison simple O – O. Le plus simple d'entre eux est le peroxyde d'hydrogène<sup>12</sup>. Celui-ci étant très réactif, son utilisation est dangereuse, et on utilise plutôt le peroxyde de tertiobutyle ou le peroxyde de benzoyle.

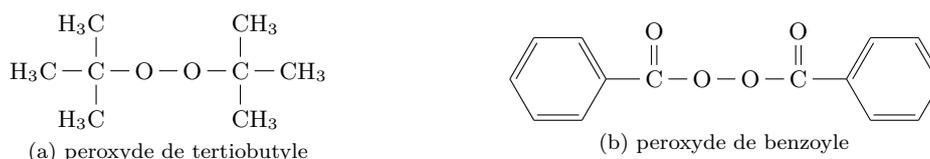


FIGURE 8 – Deux peroxydes couramment utilisés pour générer des radicaux.

La liaison simple O – O est relativement fragile (environ  $140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , soit deux fois moins qu'une liaison simple C – C) ; elle est donc facilement rompue sous l'action d'un chauffage modéré. Ainsi le peroxyde de benzoyle se décompose-t-il selon le processus présenté sur la figure 9. On notera que la rupture homolytique de la liaison O – O est schématisée à l'aide de flèches ayant une demi-pointe ( $\rightarrow$ ), conventionnellement utilisée pour décrire le transfert d'un seul électron<sup>13</sup>.

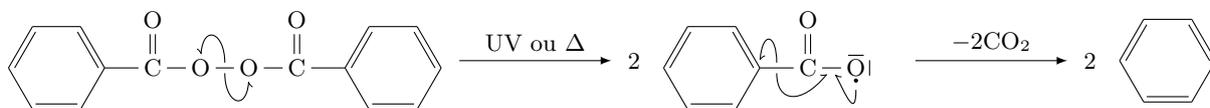


FIGURE 9 – Schéma de décomposition du peroxyde de benzoyle.

Les radicaux sont souvent très instables et réagissent très vite. Ils peuvent réagir entre eux selon une réaction de recombinaison de radicaux pour donner une molécule stable :  $2\text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$ . Ils peuvent aussi réagir sur une molécule non radicalaire, ce qui donne un nouveau radical :



FIGURE 10 – Processus de transfert d'un radical.

Le radical formé va à son tour chercher à réagir sur une molécule, ce qui va conduire à la formation d'un autre radical, etc. On conçoit que la présence d'un radical dans un milieu réactionnel peut engendrer une cascade de réactions, appelée une réaction en chaîne<sup>14</sup>.

11. On rappelle qu'un radical ou espèce radicalaire possède un électron célibataire, c'est-à-dire non apparié.

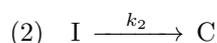
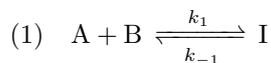
12. De formule  $\text{H}_2\text{O}_2$  (HO – OH), c'est un oxydant utilisé comme agent de blanchiment ou comme désinfectant. Dans ce dernier cas, il est commercialisé en solution aqueuse connue sous le nom d'*eau oxygénée*.

13. Le symbole  $\Delta$  signifie « chauffage ».

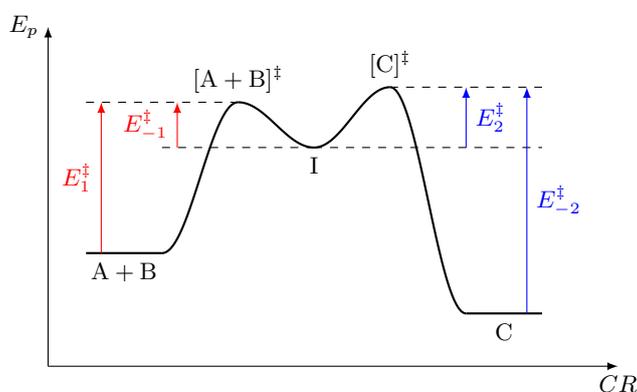
14. On conçoit facilement que si chaque étape est exothermique, une réaction en chaîne non contrôlée peut rapidement conduire à une situation incontrôlable et dangereuse (explosion, incendie, etc). Les réactions en chaîne sont responsables d'accidents industriels graves. On peut faire le parallèle avec les réactions nucléaires mises en jeu dans les réacteurs civils ou dans les bombes atomiques.

#### 1.4.4 Profil réactionnel d'un mécanisme avec intermédiaire

Considérons le cas d'une réaction  $A + B \rightarrow C$ , passant par un intermédiaire I selon le mécanisme :



Chaque étape est un acte élémentaire, dont le profil réactionnel est celui d'un acte élémentaire. En conséquence, le diagramme d'énergie potentielle présente un minimum d'énergie potentielle correspondant à l'intermédiaire I, et deux maximum d'énergie potentielle, correspondant aux états de transition des actes élémentaires (1) et (2). Les énergies potentielles des deux états de transition par lesquels passe le système sont quelconques l'une par rapport à l'autre.



Il est important de ne pas confondre un intermédiaire réactionnel et un état de transition, qui sont deux choses complètement différentes.

- L'état de transition correspond à un maximum relatif d'énergie potentielle ; il est indétectable et impossible à isoler.
- Un intermédiaire réactionnel correspond, au contraire, à un minimum relatif d'énergie potentielle ; il est donc relativement stable (parfois suffisamment pour être détecté et analysé) et peut éventuellement être isolé.

D'après le principe de réversibilité microscopique, la réaction en sens direct et en sens inverse passent par le même chemin réactionnel. En conséquence, elles se font en passant par les mêmes intermédiaires réactionnels.

Si le niveau d'énergie de I est nettement plus élevé que celui des réactifs (A + B) et celui des produits (C), alors l'intermédiaire peut franchir un des états de transition bien plus facilement que les réactifs ou les produits. En conséquence, si l'intermédiaire est haut en énergie par rapport aux réactifs et aux produits, c'est-à-dire s'il est peu stable, il réagit très vite une fois formée, autrement dit, il a une durée de vie courte.

Dans le cas de la figure ??, il est manifeste qu'il est plus facile à l'intermédiaire I de revenir à l'état initial que d'évoluer vers l'état final car  $E_{-1}^{\ddagger} < E_2^{\ddagger}$ . Il est important de bien comprendre qu'à l'échelle moléculaire, il n'y a pas de déterminisme : les molécules n'ont pas de « plan de route » qu'elles suivent linéairement des réactifs aux produits. À chaque étape, le système franchit un état de transition avec une probabilité d'autant moins grande que la barrière énergétique est élevée.

---

Ces réactions sont engendrées par la collision entre des neutrons et des noyaux d'uranium, à l'issue de laquelle sont produits deux neutrons qui peuvent à leur tour engendrer une nouvelle réaction de fission. En l'absence de dispositifs chargés d'absorber le surplus de neutrons, la réaction en chaîne s'emballe et le réacteur (ou la bombe) explose, comme dans le cas de la centrale de Tchernobyl en 1986.

## 1.5 Acte élémentaire et bilan réactionnel

La notion de bilan réactionnel, qui est une notion macroscopique reflétant une transformation globale sur un très grand nombre de molécules, et la notion d'acte élémentaire, qui est une notion qui reflète une transformation à l'échelle moléculaire, ne doivent pas être confondues.

L'écriture d'un mécanisme tel :  $\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Br}^\bullet + \text{M}$  signifie qu'une molécule de  $\text{Br}_2$  donne deux atomes de brome  $\text{Br}^\bullet$ . Bien évidemment, si cet acte se produit sur  $N$  moles de  $\text{Br}_2$ , on aura en définitive  $N$  moles de  $\text{Br}_2$  qui auront donné  $2N$  moles de  $\text{Br}^\bullet$ , c'est-à-dire que l'écriture du mécanisme reflète le bilan macroscopique de la réaction.

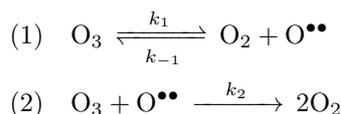
En revanche, l'écriture d'un bilan ne peut *a priori* pas s'interpréter comme une écriture de mécanisme. Ainsi, le bilan de la réaction précédente peut parfaitement s'écrire :  $4\text{Br}_2 \rightarrow 8\text{Br}^\bullet$ , mais cette écriture n'a pas de sens au niveau moléculaire, puisque l'acte élémentaire correspondant serait de molécularité 4.

Pour la réaction d'équation-bilan :  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$ , la loi de vitesse déterminée expérimentalement est :  $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ . Le fait que la réaction soit du premier ordre permet-elle de conclure que le bilan ci-dessus représente le mécanisme ? Il est évident que l'écriture du bilan n'a aucun sens au niveau moléculaire, où il se lirait : « une molécule de  $\text{N}_2\text{O}_5$  se décompose en une molécule de  $\text{N}_2\text{O}_4$  et une demi-molécule de  $\text{O}_2$  », ce qui est absurde. Multiplier les coefficients stœchiométriques par 2 ne résout pas le problème. En effet, le bilan :  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  est parfaitement correct ; cependant, cette écriture n'est certainement pas celle d'un acte élémentaire. En effet, celui-ci serait bimoléculaire donc d'ordre 2 d'après la loi de Van't Hoff, ce qui est en contradiction avec la loi cinétique expérimentale.

D'une façon générale, si le bilan réactionnel peut aisément se déduire à partir du mécanisme, l'inverse n'est pas vrai.

Il est impossible déterminer le mécanisme d'une réaction à partir de la seule connaissance de son bilan macroscopique.

Le bilan réactionnel s'obtient en combinant les actes élémentaires du mécanisme de sorte à éliminer les intermédiaires réactionnels<sup>15</sup>. Par exemple, la décomposition de l'ozone se fait, dans certaines conditions, selon le mécanisme suivant.



dans lequel  $\text{O}^{\bullet\bullet}$  est un atome d'oxygène, qui est un biradical car il possède deux électrons célibataire. Le processus commence par l'acte (1) qui produit un intermédiaire  $\text{O}^{\bullet\bullet}$ . Soit celui-ci réagit selon l'acte (-1), auquel cas on revient au point de départ, ce qui est neutre du point de vue du bilan. Soit l'intermédiaire réagit dans l'acte (2), et il doit donc se produire une fois l'acte (2) chaque fois que (1) se déroule. Le bilan est donc :



## 2 Étude des mécanismes réactionnels

À partir du mécanisme d'une réaction, et de l'expression des vitesses des différents actes élémentaires grâce à la loi de Van't Hoff, on cherche à prédire l'expression de la vitesse macroscopique de la réaction (vitesse de formation d'un produit ou vitesse de disparition d'un réactif), et par exemple prédire si la réaction admet un ordre, et si oui quelles sont les valeurs des ordres partiels.

15. Dans le principe, il s'agit donc d'une méthode analogue à la détermination d'une équation-bilan redox à partir des demi-équations électroniques.

Comme on dispose de méthodes expérimentales de détermination des ordres, il est théoriquement possible de confronter les prédictions issues du mécanisme avec la loi de vitesse expérimentale. Si les deux sont identiques, alors on peut conclure que le mécanisme est plausible ; en revanche, si elles sont différentes, alors il est certain que le mécanisme est faux.

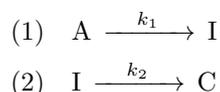
L'étude cinétique d'une réaction est donc un moyen indirect d'avoir des informations sur son mécanisme, autrement dit l'étude macroscopique de la vitesse de réaction donne accès à des informations à l'échelle moléculaire sur le déroulement du processus.

Il existe un théorème très général permettant d'établir la loi de vitesse à partir du mécanisme<sup>16</sup>. En BCPST 1, on se limitera à trois cas simples ne nécessitant pas ce théorème.

## 2.1 Étape cinétiquement déterminante

### 2.1.1 Notions d'étape limitante du mécanisme

Soit une réaction de bilan  $A \rightarrow C$ , se déroulant selon un mécanisme comportant deux actes élémentaires successifs et mettant en jeu un intermédiaire I :



On cherche à relier la vitesse à laquelle C se forme à la concentration du réactif, qui est l'espèce que l'expérimentateur introduit.

Le produit C est formé dans la deuxième étape, donc sa vitesse de formation s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = v_2 = k_2 [I]$$

Le produit C ne peut se former que si l'intermédiaire I est présent dans le milieu réactionnel. Le composé C ne peut donc pas se former plus rapidement que le composé I n'est lui-même formé, autrement dit, la vitesse à laquelle C apparaît, soit  $v_2$ , ne peut pas être plus grande que la vitesse à laquelle I apparaît, soit  $v_1$ . On a donc nécessairement  $v_2 < v_1$ . Deux cas peuvent alors se présenter.

Dans le cas où  $k_1 \gg k_2$ , l'acte élémentaire (1) est facile par rapport à l'acte élémentaire (2). La vitesse de l'acte (1) est alors supérieure à celle de l'acte (2) ; en effet, tant que le réactif A est présent en quantité notable (donc tant qu'on n'est pas à la fin de la réaction), on a :

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k_1 [A] \\ v_2 &= k_2 [I] \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{[A]}{[I]} > 1$$

L'intermédiaire I se forme rapidement dans le milieu réactionnel, puis est lentement transformé en C. L'intermédiaire I n'est pas à durée de vie très courte.

Dans le cas où  $k_2 \gg k_1$ , c'est maintenant l'acte élémentaire (2) qui est facile par rapport à l'acte élémentaire (1). L'intermédiaire I est alors consommé très rapidement après sa formation ; c'est un intermédiaire à courte durée de vie. Il ne peut cependant pas être consommé plus rapidement qu'il n'est formé, donc la vitesse à laquelle il disparaît, soit  $v_2$ , est quasiment égale à celle à laquelle il apparaît, soit  $v_1$ . Dans ce cas, on a donc :

$$v_2 \approx v_1$$

---

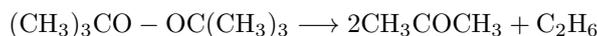
16. Ce théorème est connu sous le nom d'approximation des états quasi-stationnaires et est au programme de deuxième année.

En définitive, la vitesse à laquelle le produit final apparaît est limitée par la vitesse de l'acte élémentaire le moins facile du mécanisme, qui est appelée l'**étape cinétiquement déterminante** ou **cinétiquement limitante** du mécanisme<sup>17</sup>.

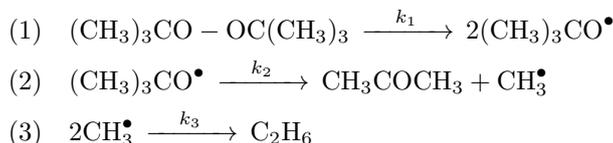
Ceci peut être généralisé à tout mécanisme au cours duquel les actes élémentaires s'enchaînent de façon univoque, c'est-à-dire où chaque intermédiaire n'est formé que selon un unique processus à partir de l'intermédiaire précédent, et n'est transformé en l'intermédiaire suivant que selon un unique processus :  $A \rightarrow I_1 \rightarrow I_2 \rightarrow \dots \rightarrow C$ . La vitesse de formation du produit est alors limitée par (égale à) la vitesse de formation de l'intermédiaire le plus difficile à former<sup>18</sup>.

### 2.1.2 Exemple

La décomposition thermique du peroxyde de tertibutyle fournit de la propanone et de l'éthane, selon le bilan :



La réaction est expérimentalement du premier ordre. Le mécanisme proposé comporte trois étapes élémentaires :



Ce mécanisme fait apparaître deux espèces qui n'interviennent pas dans le bilan :  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  et  $\text{CH}_3^\bullet$ . Ces radicaux sont formés à une étape et consommés à une étape ultérieure, il s'agit donc d'intermédiaires réactionnels. Le bilan réactionnel se retrouve à partir du mécanisme en éliminant les intermédiaires. Ainsi, si l'acte (1) se déroule une fois, il se forme deux radicaux  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$  ; chacun d'entre eux évolue selon l'acte élémentaire (2), qui se déroule donc deux fois pour une occurrence de (1). Lorsque (2) se déroule deux fois, il apparaît deux radicaux méthyle  $\text{CH}_3^\bullet$ , qui réagissent l'un sur l'autre selon (3). En conséquence, on retrouve le bilan réactionnel en effectuant la combinaison linéaire  $(1) + 2 \times (2) + (3)$ .

L'acte (1) consiste en la décomposition d'une molécule stable en deux intermédiaires radicalaires peu stables. On peut donc supposer que ces intermédiaires vont évoluer quasi-instantanément selon l'acte (2), formant un premier produit (la propanone) et un second intermédiaire également peu stable. Celui-ci va alors réagir quasi-instantanément selon l'acte (3) pour conduire à l'autre produit de la réaction (l'éthane).

En conséquence, les deux produits sont formés quasi-instantanément après le déroulement de l'acte élémentaire (1), qui est donc cinétiquement déterminant. Les vitesses de formation de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  sont limitées par la vitesse de disparition du réactif<sup>19</sup>.

Comme l'acte élémentaire (2) forme une molécule de propanone, on a  $v_{\text{app propanone}} = v_2$ . Or, (2) se fait 2 fois lorsque (1) se fait une fois puisque (1) forme deux intermédiaires qui réagissent selon (2) ; en conséquence  $v_2 = 2v_1$ . Par application de la loi de Van't Hoff, et puisque (1) est un acte élémentaire monomoléculaire, on obtient :

$$v_{\text{app propanone}} = v_2 = 2v_1 = 2k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CO} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3]$$

17. Lorsque  $k_2 \gg k_1$ , on dit souvent que la deuxième étape est « plus rapide » que la première ; ceci est un abus de langage, puisqu'on a vu que la deuxième étape pouvait au mieux être aussi rapide que la première. Il est préférable de dire que la deuxième étape est *plus facile* que la première. Notons par ailleurs que si les actes élémentaires n'ont pas la même molécularité, les constantes de vitesse n'ont pas la même unité, et il faut être prudent lors de leur comparaison.

18. Dans le cas où il existe plusieurs voies possibles d'évolution d'un intermédiaire donné, ou si certains actes élémentaires sont renversables, l'identification du processus limitant la vitesse de la réaction est plus délicate.

19. Cela implique que les deux produits de la réaction se forment simultanément, c'est-à-dire à la même vitesse. Cela n'est nullement un cas général.

L'éthane est formé dans l'acte (3) avec un nombre stœchiométrique 1, soit  $v_{\text{app éthane}} = v_3$ . Or, (3) se fait instantanément 1 fois dès que (2) a eu lieu 2 fois, soit  $v_3 = v_2/2$ . Comme  $v_2 = 2v_1$ , on obtient en définitive :

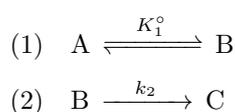
$$v_{\text{app éthane}} = v_3 = v_1 = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CO} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3]$$

Les vitesses d'apparition de chacun des produits sont donc proportionnelles à la concentration du réactif ; la réaction est bien du premier ordre.

## 2.2 Exemple d'une réaction avec un pré-équilibre rapide

### 2.2.1 Mécanisme avec pré-équilibre rapide

Soit une réaction de bilan  $A \rightarrow C$ , se déroulant selon un mécanisme comportant deux actes élémentaires successifs dont le premier est un équilibre qui s'établit rapidement :



La rapidité de la première étape n'a pas de sens en soi : l'équilibre (1) est rapide *par rapport* à l'étape (2). En conséquence, il n'y a pas de relation simple entre la vitesse de disparition de B et la vitesse d'apparition de C. La seule façon de définir la vitesse de la réaction est de considérer la vitesse d'apparition de C. En effet, étant donné que (2) est l'étape cinétiquement déterminante, la réaction est arrivée à son terme (formation du produit) lorsque (2) s'est déroulée. Le réactif A, en revanche, disparaît *a priori* plus vite que le produit n'apparaît.

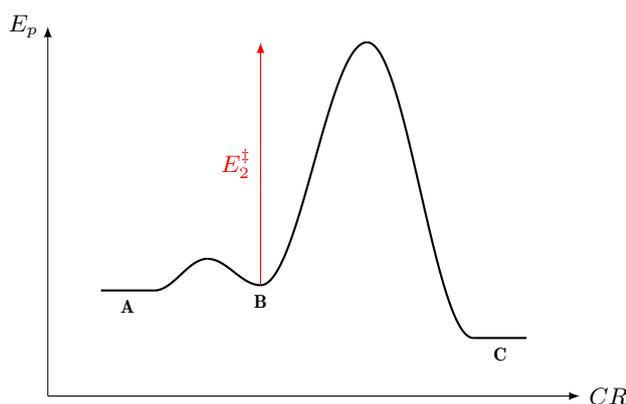


FIGURE 11 – Profil réactionnel d'un mécanisme avec pré-équilibre.

Le profil réactionnel d'un tel processus est représenté ci-contre. Il montre que le plus probable pour B est de franchir la barrière énergétique qui le ramène à A. Autrement dit, en première approximation, c'est comme s'il n'y avait que l'équilibre (1) qui se déroulait. En conséquence, on a presque immédiatement :

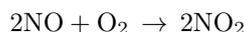
$$Q_1 = \frac{[B]}{[A]} \approx K_1^\circ$$

Cependant, il arrive que B puisse franchir la barrière d'énergie qui le mène à C. Cela modifie le quotient réactionnel :  $Q_1$  diminue, et cela entraîne le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens direct. Autrement dit, (1) est quasiment à l'équilibre, celui-ci étant lentement déplacé par (2).

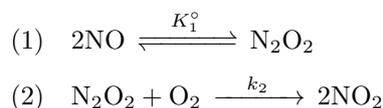
Si le premier acte d'un mécanisme est un équilibre qui s'établit rapidement par rapport aux actes élémentaires postérieurs, alors on peut faire l'approximation que  $Q_1 = K_1^\circ$  à tout instant pour ce pré-équilibre.

### 2.2.2 Exemple

L'oxydation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> par le dioxygène, d'équation-bilan :



a été étudiée expérimentalement. La vitesse d'apparition du dioxyde d'azote obéit à une cinétique d'ordre 3. Le mécanisme proposé se fait en deux étapes dont le premier est un pré-équilibre rapide :



Déterminons la loi de vitesse. Le dioxyde d'azote apparaissant uniquement dans l'étape (2), sa vitesse d'apparition s'écrit :

$$v = \frac{v_{\text{app NO}_2}}{2} = \frac{2v_2}{2} = v_2 = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$$

Exprimons la concentration de l'intermédiaire réactionnel N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Comme (1) s'établit rapidement, dès que l'intermédiaire est consommé dans l'étape (2), du monoxyde d'azote va réagir de sorte que le quotient de réaction soit égal à la constante d'équilibre. Autrement dit, à tout instant, on a :

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \approx K_1^\circ$$

En reportant dans l'expression de la vitesse, on obtient une loi de vitesse du troisième ordre, ce qui est compatible avec les données expérimentales :

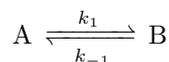
$$v = k_2 K_1^\circ [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

La constante de vitesse de la réaction, qui peut être déterminée par les méthodes classiques vues dans le chapitre précédent, est  $k = k_2 K_1^\circ$ , qui permet de déterminer  $k_2$ , la constante d'équilibre pouvant être calculée ou mesurée par des méthodes indépendantes.

## 2.3 Réaction en deux actes élémentaires opposés

### 2.3.1 Exemple de deux actes élémentaires opposés

On considère une réaction simple en un seul acte élémentaire pouvant se dérouler dans les deux sens. Pour simplifier, on suppose que la réaction dans chaque sens ne met en jeu qu'un seul réactif :



Un exemple classique d'une telle transformation est l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique sous l'action d'un rayonnement ultraviolet.

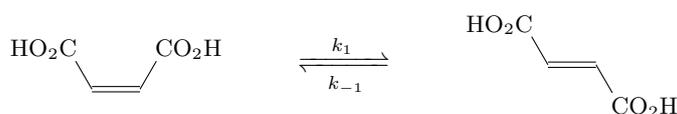


FIGURE 12 – Isomérisation réversible de l'acide maléique en acide fumarique.

### 2.3.2 Détermination de l'évolution de l'avancement au cours du temps

On note  $k_1$  et  $k_{-1}$  les constantes de vitesse des actes élémentaires dans le sens direct et dans le sens inverse ; ces deux constantes n'ont aucune raison d'être égales. Par application de la loi de Van't Hoff, les vitesses des deux actes sont :

$$v_1 = k_1 [A] \quad \text{et} \quad v_{-1} = k_{-1} [B]$$

On cherche à déterminer l'évolution des concentrations en A et B, partant de concentrations initiales  $C_1$  et  $C_2$  respectivement. Écrivons un tableau d'avancement, qui introduit l'avancement volumique  $y$  comme unique paramètre décrivant l'évolution du système.

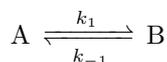
	A	$\rightleftharpoons$	B
$t = 0$	$C_1$		$C_2$
$t$	$C_1 - y$		$C_2 + y$

La vitesse d'apparition du composé B s'écrit par définition :

$$v_{\text{app B}} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d(C_2 + y)}{dt} = \frac{dy}{dt}$$

Or, au cours de la réaction, B apparaît selon la réaction (1) et dans le même temps disparaît selon la réaction (-1). La quantité globale de B qui apparaît pendant un intervalle de temps donné est la différence entre ce qui est effectivement apparu par (1) et ce qui a disparu dans (-1). En conséquence :

Pour deux actes élémentaires renversables :



la vitesse globale d'apparition ou de disparition est la différence entre les vitesses des deux actes (avec éventuellement des nombres stœchiométriques) :

$$v_{\text{app B}} = v_{\text{disp A}} = v_1 - v_{-1}$$

Dans le cas où les deux actes élémentaires sont monomoléculaire, on en déduit :

$$v_{\text{app B}} = k_1 [A] - k_{-1} [B] = k_1 (C_1 - y) - k_{-1} (C_2 + y) \Rightarrow \frac{dy}{dt} = (k_1 C_1 - k_{-1} C_2) - (k_1 + k_{-1}) y$$

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants de la variable  $y$ , qu'on peut parfaitement résoudre<sup>20</sup>. On préfère généralement arranger cette expression ; comme la réaction se fait dans les deux sens, le système va nécessairement parvenir à un état d'équilibre. Supposons par exemple qu'à l'instant initial  $v_1 > v_{-1}$  ; il se forme plus de B qu'il n'en est consommé, en conséquence [B] augmente, et corrolairement [A] diminue, autrement dit  $v_{-1}$  augmente et  $v_1$  diminue. Ceci se poursuit jusqu'au moment où  $v_1 = v_{-1}$ , ce qui revient à dire que la vitesse globale d'apparition de B devient nulle, ou encore que la concentration de B reste constante. Il en est alors évidemment de même pour A. Autrement dit, le système parvient nécessairement à un état d'équilibre, pour lequel :

$$\left( \frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{eq}} = \left( \frac{d[B]}{dt} \right)_{\text{eq}} = 0 \Leftrightarrow v_{1 \text{ eq}} = v_{-1 \text{ eq}}$$

20. On rappelle que cette équation différentielle du premier ordre à coefficients constants peut être résolue numériquement par la méthode d'Euler.

En remplaçant les deux vitesses par leurs expressions, on en déduit qu'à l'équilibre :

$$k_1 [A]_{\text{eq}} = k_{-1} [B]_{\text{eq}} \Rightarrow k_1 (C_1 - y_{\text{eq}}) = k_{-1} (C_2 + y_{\text{eq}}) \Rightarrow k_1 C_1 - k_{-1} C_2 = (k_1 + k_{-1}) y_{\text{eq}}$$

Notons que ceci n'est pas du tout une surprise, puisque cette égalité correspond à la recherche de la solution particulière constante de l'équation différentielle (soit pour  $dy/dt = 0$ ), dont on sait qu'elle correspond à l'état stationnaire du système, autrement dit l'équilibre chimique.

En reportant dans l'équation différentielle précédente, on obtient une nouvelle expression de l'équation vérifiée par  $y$ , qu'on peut écrire de deux façons :

$$\frac{dy}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \times (y_{\text{eq}} - y) \Leftrightarrow \frac{dy}{y - y_{\text{eq}}} = -(k_1 + k_{-1}) dt \Leftrightarrow \frac{dy}{dt} + (k_1 + k_{-1}) \times y = (k_1 + k_{-1}) \times y_{\text{eq}}$$

La dernière expression est une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants écrite sous une forme déjà vue. L'expression précédente permet une intégration directe entre l'instant initial pour lequel l'avancement volumique est nul, et un instant quelconque. Le membre de gauche est de la forme  $du/u$  et s'intègre en logarithme népérien :

$$\int_0^y \frac{dy}{y - y_{\text{eq}}} = -(k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{y - y_{\text{eq}}}{-y_{\text{eq}}} = -(k_1 + k_{-1}) t \Rightarrow y = y_{\text{eq}} \left( 1 - e^{-(k_1 + k_{-1}) t} \right)$$

Les concentrations des deux espèces sont alors connues à tout instant. On a représenté sur la figure 13 les courbes de variations des concentrations au cours du temps, dans le cas où A est introduit initialement en quantité plus grande que B, mais où B est majoritaire à l'équilibre<sup>21</sup>.

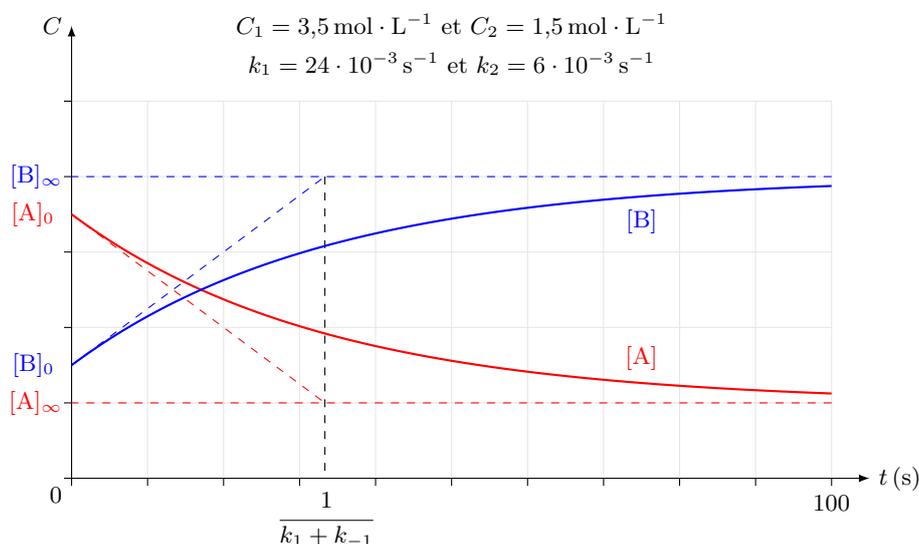


FIGURE 13 – Évolution des concentrations pour un acte élémentaire renversible.

On a vu précédemment qu'à l'équilibre, les vitesses des deux réactions opposées sont égales. Dans le cas où les deux réactions sont du premier ordre, cela s'écrit :

$$v_{1 \text{ eq}} = v_{-1 \text{ eq}} \Rightarrow k_1 [A]_{\text{eq}} = k_{-1} [B]_{\text{eq}}$$

En réarrangeant, on fait apparaître la constante d'équilibre de la réaction :

21. Tous les autres cas de figure sont évidemment possibles.

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

Dans le cas très simple pour lequel les ordres sont 1 par rapport à toutes les réactifs, la constante d'équilibre s'exprime donc simplement en fonction des constantes de vitesse des deux réactions opposées. Cette relation permet de faire le lien entre les aspects cinétique et thermodynamique d'une réaction, ce qui n'est pas évident<sup>22</sup>.

## 3 Catalyse et catalyseur

### 3.1 Présentation générale de la catalyse

#### 3.1.1 Définition

Le phénomène de catalyse a été décrit pour la première fois par BERZELIUS<sup>23</sup>. On appelle **catalyse** l'augmentation de la vitesse d'une réaction sous l'action d'une espèce chimique, appelé **catalyseur**, qui n'intervient pas dans le bilan réactionnel. L'action d'un catalyseur est uniquement de nature cinétique. En effet, un catalyseur ne fait qu'augmenter, parfois de façon très importante, la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible. En aucun cas un catalyseur ne peut rendre possible une réaction qui est thermodynamiquement très défavorable. En d'autres termes, le catalyseur modifie la valeur de la constante de vitesse d'une réaction, mais ne change rien à la constante d'équilibre de la réaction<sup>24</sup>.

Dans la mesure où le catalyseur n'intervient pas dans le bilan réactionnel, c'est qu'il est régénéré au cours du mécanisme. En théorie, il suffit donc d'une très petite quantité de catalyseur par rapport à la quantité de réactif, pour que l'effet soit sensible<sup>25</sup>.

On distingue trois types de catalyse, dont les caractéristiques et les modes d'étude sont assez différents, en fonction de la nature physico-chimique du catalyseur et des réactifs.

- Il y a catalyse homogène lorsque les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase physique, la plupart du temps une phase liquide.
- Lorsque le catalyseur se trouve dans une phase physique différente des réactifs, on parle de catalyse hétérogène. En pratique, le catalyseur est très souvent solide, les réactifs et les produits se trouvant dans une phase liquide ou gazeuse au contact de ce solide<sup>26</sup>. Le facteur prépondérant est alors la surface de contact entre les deux phases.
- La catalyse enzymatique est intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. En effet, quoiqu'elles soient dissoutes, les enzymes sont souvent de taille importante par rapport aux réactifs ; les réactions à leur surface s'apparentent alors à des réactions à la surface d'un solide.



Jöns Jacob BERZELIUS  
portrait de SÖDERMARK

22. Il est aisé de constater que, dans le cas où les ordres ne sont pas tous égaux à 1, le rapport des constantes de vitesse n'est pas égal à la constante d'équilibre.

23. Jöns Jacob BERZELIUS (1779 - 1848) est un chimiste suédois, considéré comme le premier vrai chimiste analytique. Il est le co-découvreur du cérium, du sélénium et du thorium. Il est reconnu pour ses déterminations remarquablement précises de masses atomiques et moléculaires. Son apport théorique est fondamental puisqu'il est le premier à avoir introduit les symboles chimiques, encore utilisés, pour désigner les éléments. Il a également défini l'isomérisation, la catalyse et introduit le terme de « protéine ».

24. Un catalyseur ne permet donc pas d'augmenter le rendement d'une réaction. Il permet juste d'arriver plus rapidement à l'état final. Voir à ce sujet le dernier paragraphe de ce chapitre.

25. La réalité est souvent moins simple. D'une part, le catalyseur peut être piégé dans les produits de la réaction, et donc inaccessible pour d'autres réactifs. C'est ce qui se passe dans la synthèse de plastique, comme le polyéthylène, où le catalyseur (le titane Ti dans certains procédés) se trouve au cœur de boulettes de plastique. D'autre part, la durée de vie du catalyseur n'est pas infinie. Sous l'action des conditions opératoires (température, pression), ou d'espèces chimiques présentes, son efficacité diminue avec le temps ; on parle de vieillissement du catalyseur. Il est donc fréquent dans les procédés industriels que le catalyseur soit utilisé en quantité importante.

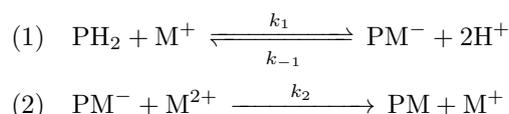
26. Dans le cas d'une catalyse hétérogène, la récupération du catalyseur est nettement facilitée. Dans les processus industriels, le catalyseur solide est fixe dans un réacteur, les réactifs passant continuellement au travers ou au-dessus de lui. C'est le cas de l'hydrogénation des liaisons multiples par le dihydrogène en présence d'un métal de la colonne 10.

Notons enfin que les catalyseurs ne sont pas les seules espèces qui peuvent avoir une influence sur la vitesse d'une réaction. Les inhibiteurs de réactions sont des espèces qui induisent le ralentissement ou l'arrêt d'une réaction ; on parle alors parfois de « catalyse négative ». Il existe également des promoteurs et des poisons<sup>27</sup>.

### 3.1.2 Mécanisme réactionnel et catalyseur

Si le catalyseur permet de modifier la vitesse de la réaction, c'est qu'il participe au mécanisme. Cependant, comme il n'apparaît pas dans le bilan réactionnel, il est nécessairement consommé puis régénéré au cours du processus.

Considérons le mécanisme de métallation d'une porphyrine notée  $\text{PH}_2$  par un cation d'un métal  $\text{M}$ , en deux étapes élémentaires :



Comme les réactifs sont  $\text{PH}_2$  et un cation de  $\text{M}$ , les espèces  $\text{PM}$  et  $\text{PM}^-$  ne sont pas des réactifs, et le processus ne peut commencer que par l'étape élémentaire (1), qui est suivie par l'étape (2). En conséquence :

- $\text{PM}^-$  est un intermédiaire réactionnel, puisqu'il est consommé dans (2) après avoir été formé dans (1),
- $\text{M}^+$  est consommé dans (1) et est reformé dans (2) et est donc un catalyseur,
- $\text{M}^{2+}$  est consommé dans (2) et est donc un réactif,
- le produit est  $\text{PM}$ , et il y a formation de  $2\text{H}^+$ .

Le bilan est obtenu par (1) + (2) :  $\text{PH}_2 + \text{M}^{2+} \longrightarrow \text{PM} + 2\text{H}^+$ .

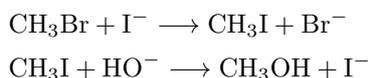
### 3.1.3 Mode d'action d'un catalyseur à l'échelle moléculaire

Un catalyseur **modifie le mécanisme** de la réaction, en remplaçant une étape élémentaire difficile, c'est-à-dire dont l'état de transition est élevé en énergie, par des étapes élémentaires plus faciles, mettant en jeu des états de transition plus bas en énergie.

Prenons le cas d'une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire :



Cette réaction se déroule en un unique acte élémentaire bimoléculaire, la formation de la liaison  $\text{C}-\text{O}$  se faisant concomitamment à la rupture de la liaison  $\text{C}-\text{Br}$ . Le profil réactionnel présente un unique état de transition (à gauche sur la figure 14). D'autre part, la réaction est catalysée par les ions iodure, en présence desquels le mécanisme comporte deux étapes :



La formation de la liaison  $\text{C}-\text{I}$  est nettement plus facile que la formation de la liaison  $\text{C}-\text{O}$  ; l'étape de rupture de la liaison  $\text{C}-\text{Br}$  se fait alors plus aisément. En outre, la rupture de la liaison  $\text{C}-\text{I}$  est plus facile que la rupture de la liaison  $\text{C}-\text{Br}$ , donc l'étape de formation de la liaison  $\text{C}-\text{O}$  est également plus aisée. Le profil réactionnel fait apparaître deux états de transition nettement moins élevés en énergie que dans le cas précédent (à droite sur la figure 14).

---

27. Un promoteur est une espèce chimique qui, seule, n'a aucun effet sur la réaction, mais qui renforce l'action du catalyseur. Par exemple, la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  à partir de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  est catalysée par le fer métallique. L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un promoteur de la réaction : sa présence disperse les particules de fer, augmentant la surface de catalyseur disponible. À l'inverse, un poison diminue l'activité d'un catalyseur. Par exemple, le monoxyde de carbone  $\text{CO}$  est un poison du fer qui catalyse la réaction précédente : il se fixe sur le fer de façon irréversible, bloquant l'accès du catalyseur aux autres molécules.

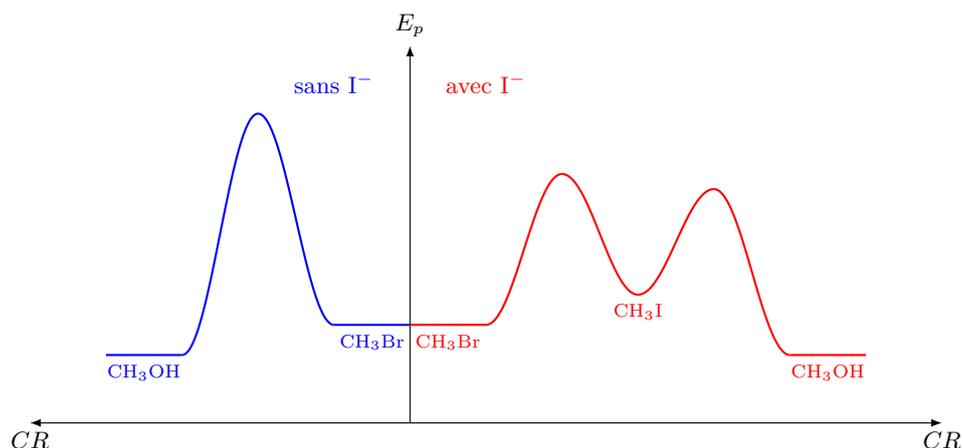


FIGURE 14 – Modification du profil réactionnel par un catalyseur.

Un catalyseur remplace un processus réactionnel passant par un état de transition d'énergie élevée par un processus réactionnel passant par un état de transition d'énergie moins élevée.

Cela est souvent résumé schématiquement en disant qu'un catalyseur « abaisse l'énergie de l'état de transition »<sup>28</sup>. Cependant, d'un point de vue macroscopique, la présence du catalyseur entraîne un **abaissement de l'énergie d'activation** de la réaction globale. Notons que d'après le principe de réversibilité microscopique, l'abaissement de l'état de transition diminue la barrière d'énergie à franchir dans les deux sens.

Un catalyseur facilite un processus réactionnel dans les deux sens.

## 3.2 Modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique

### 3.2.1 Une enzyme est un catalyseur au sens banal du terme

Une enzyme est un catalyseur biologique caractérisé par un **site actif** au sein duquel la réaction a lieu. Une enzyme a toutes les caractéristiques d'un catalyseur tout à fait banal :

- elle ne participe pas au bilan,
- elle peut agir un très grand nombre de fois successivement,
- elle permet un chemin réactionnel passant par un état de transition plus bas en énergie,
- elle facilite la réaction dans les deux sens.

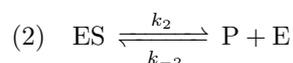
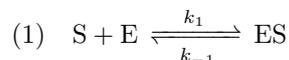
Au cours de la réaction, le réactif s'insère dans le site actif de l'enzyme, dont les caractéristiques chimiques et stériques sont optimisées pour stabiliser le complexe activé. Du fait de la géométrie du site actif, la catalyse enzymatique est généralement :

- chimiosélective (et même parfois spécifique d'une seule molécule),
- régiosélective,
- stéréosélective, et même souvent énantiosélective.

28. En réalité, ce n'est toujours le même état de transition dans les deux processus.

### 3.2.2 Modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique

Considérons la transformation conventionnellement notée :  $S \xrightleftharpoons[\text{cat : E}]{} P$ , par laquelle un réactif S (le « substrat ») est converti en produit P, la réaction étant catalysée par l'enzyme E. Le modèle le plus simple pour décrire cette transformation à l'échelle moléculaire est le suivant :

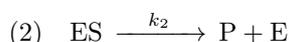
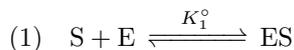


Ce modèle est une manifestation simplifiée d'un processus plus compliqué. En effet, l'expulsion du produit P de l'enzyme ne peut se faire qu'après sa formation. Il doit donc y avoir un processus du type  $ES \rightarrow EP$  qui doit avoir lieu intermédiairement. Cependant, l'optimisation du site actif rend ce processus si facile qu'il est quasiment instantané à l'échelle du processus, et qu'il est donc légitime de le négliger dans l'étude cinétique.

Le modèle de Michaelis et Menten repose sur deux hypothèses qui simplifient ce processus général. Ce modèle est pertinent pour certaines réactions enzymatiques, mais pas pour d'autres ; en particulier l'hypothèse (1) n'est pas toujours vérifiée en pratique.

- Hypothèse 1 : l'acte (1) est un pré-équilibre rapide.
- Hypothèse 2 : au début de la réaction, il n'y a pas de produit et on peut négliger l'acte (-2).

Modèle de Michaelis-Menten de la catalyse enzymatique, valable uniquement au début de la réaction.



On cherche l'expression de la vitesse de formation du produit P, de sorte à pouvoir la confronter à des valeurs déterminées expérimentalement, et en déduire les grandeurs cinétiques du mécanisme  $k_2$  et  $K_1^o$ . Cela implique que cette vitesse soit exprimée en fonction de quantités contrôlables ou mesurables par l'expérimentateur : la quantité de substrat ou de produit, et la quantité d'enzyme introduite. Il est en revanche sans utilité d'avoir une expression qui dépend de la concentration en complexe enzyme-substrat ou enzyme à un instant quelconque ; en effet, ces deux grandeurs sont non mesurables puisqu'il s'agit de formes non pérennes : ES est un intermédiaire, et la concentration de E se change selon que l'enzyme est ou non occupée par une molécule de substrat.

Puisque P est formé dans l'acte élémentaire (2) avec un nombre stœchiométrique égal à 1, la vitesse de formation du produit est  $v_2$ . Par application de la loi de Van't Hoff à cet acte élémentaire monomoléculaire, on a :

$$v_{\text{app P}} = v_2 = k_2 [\text{ES}]$$

Il faut maintenant exprimer [ES] en fonction de quantités accessibles à l'expérimentateur. La méthode est toujours la même.

L'étude cinétique du modèle de Michaelis et Menten se fait en invoquant :

- les propriétés du pré-équilibre rapide,
- la conservation de la quantité totale  $[\text{E}]_0$  d'enzyme.

Comme (1) est un pré-équilibre rapide, on peut écrire à chaque instant que  $Q_1 = K_1^\circ$  :

$$K_1^\circ = \frac{[\text{ES}]}{[\text{E}][\text{S}]} \Rightarrow [\text{ES}] = K_1^\circ [\text{E}][\text{S}]$$

Par ailleurs, l'enzyme se trouve à tout instant sous deux formes : certaines sont sous forme libre E et d'autre sous forme du complexe enzyme-substrat. En appelant  $[\text{E}]_0$  la concentration initiale d'enzyme, telle qu'elle est introduite par l'expérimentateur, la conservation de l'enzyme s'écrit :

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] \Rightarrow [\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{ES}]$$

Introduisons cette relation dans la relation précédente, et extrayons la concentration de ES :

$$[\text{ES}] = K_1^\circ ([\text{E}]_0 - [\text{ES}]) \times [\text{S}] \Rightarrow [\text{ES}] = \frac{K_1^\circ [\text{E}]_0 [\text{S}]}{1 + K_1^\circ [\text{S}]}$$

Il reste à injecter cette expression dans celle de la vitesse :

$$v_{\text{app P}} = \frac{k_2 K_1^\circ [\text{E}]_0 [\text{S}]}{1 + K_1^\circ [\text{S}]}$$

L'usage est de réarranger cette expression en divisant le numérateur et le dénominateur par  $K_1^\circ$  :

$$v_{\text{app P}} = \frac{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{1/K_1^\circ + [\text{S}]}$$

Comme on fait l'étude cinétique au début de la réaction pour pouvoir négliger l'acte élémentaire (-2), il est légitime de supposer que la quantité de substrat est proche de sa quantité initiale, soit  $[\text{S}] \approx [\text{S}]_0$ . La vitesse de formation de P est la vitesse « aux premiers instants » de la réaction, ou la vitesse initiale, qu'on notera  $v_0$ . En définitive, on parvient à l'expression historique de la vitesse d'apparition d'un produit selon une cinétique michaelienne :

$$v_0 = \frac{V_m [\text{S}]_0}{K_m + [\text{S}]_0} \quad \text{avec} \quad V_m = k_2 [\text{E}]_0 \quad \text{et} \quad K_m = \frac{1}{K_1^\circ}$$

La fonction  $v_0$  en fonction de  $[\text{S}]_0$  a l'allure représentée sur le schéma ci-contre. La courbe présente une asymptote à l'infini, autrement dit il semble exister une valeur limite de la vitesse.

Il est facile de constater que  $V_m$  est la valeur maximale de la vitesse par rapport à la concentration en substrat. En effet, une étude de limite sans difficulté montre que  $v_0 \rightarrow V_m$  si  $[\text{S}]_0 \rightarrow \infty$ . Comparons cette expression avec l'expression de la vitesse de formation de P telle qu'elle ressort du mécanisme :

- P est formé dans (2) donc  $v_0 = k_2 [\text{ES}]$ ,
- si  $[\text{S}]_0$  est assez grande, alors  $v_0 = V_m = k_2 [\text{E}]_0$ .

Ces deux expressions ne sont simultanément compatibles que si  $[\text{ES}] = [\text{E}]_0$ , autrement dit la vitesse maximale atteinte pour une concentration importante en substrat correspond à la situation

où toutes les enzymes sont sous forme de complexe enzyme-substrat. On comprend aisément que cela corresponde à une vitesse limite : si toutes les enzymes sont occupées, on ne pourra pas augmenter la vitesse de conversion

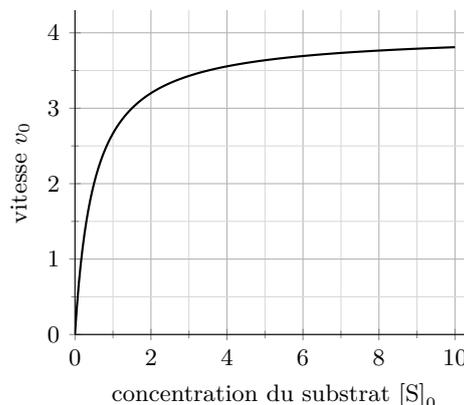


FIGURE 15 – Vitesse en fonction de  $[\text{S}]_0$  pour une cinétique michaelienne.

de S et P, car aucune enzyme n'est libre pour accueillir le substrat supplémentaire. Pour une concentration importante en substrat, c'est la disponibilité des enzymes qui limite le processus.

La constante  $K_m$  s'interprète comme la constante de l'équilibre (1) dans le sens inverse, soit l'équilibre de dissociation de ES en E et S. Graphiquement, on peut déterminer cette valeur en lisant la valeur de  $[S]_0$  correspondant à une vitesse  $v_0 = V_m/2$ . En effet :

$$\frac{V_m}{2} = \frac{V_m [S]_0}{K_m + [S]_0} \Rightarrow K_m + [S]_0 = 2 [S]_0 \Rightarrow K_m = [S]_0$$

Cette méthode largement utilisée par les biologistes permet une évaluation de  $K_m$ , mais elle présente une difficulté conceptuelle majeure : elle donne une valeur de  $K_m$  homogène à une concentration, autrement dit avec une unité. Cette valeur est la valeur de la constante d'équilibre telle que définie en chimie si  $[S]_0$  est exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; dans le cas contraire, il faut effectuer une conversion d'unité pour raccorder les langages des biologistes et des chimistes.

La transformation du pyruvate en lactate, catalysée par l'enzyme flavocytochrome b2, a été étudiée expérimentalement, et la vitesse initiale de la réaction a été mesurée en fonction de la concentration initiale en substrat.

$[\text{pyruvate}]_0$ ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	5	10	50	500	1000
$v_0$ ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	11,7	17,5	29,2	34,3	34,7

TABLE 1 – Étude cinétique d'une catalyse enzymatique.

Pour vérifier que ces données sont compatibles avec le modèle d'une cinétique michaelienne, et extraire les valeurs de  $V_m$  et  $K_m$ , le plus efficace est de réaliser une linéarisation de l'expression de  $v_{\text{appP}}$  (traitement de Lineweaver et Burke) :

$$v_0 = \frac{V_m [S]_0}{K_m + [S]_0} \Rightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{K_m + [S]_0}{V_m [S]_0} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \times \frac{1}{[S]_0}$$

Reportons sur un graphique les valeurs de  $1/v_0$ , avec  $v_0$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , en fonction de  $1/[S]_0$ , où S est le pyruvate et avec  $[S]_0$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Si le modèle est vrai, on doit obtenir une droite, dont l'ordonnée à l'origine est  $1/V_m$  et le coefficient directeur est  $K_m/V_m$ .

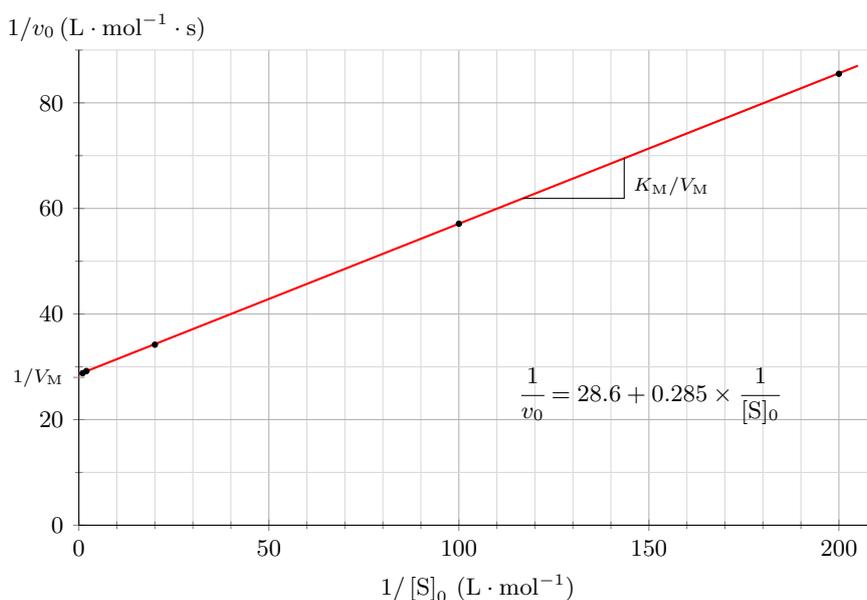


FIGURE 16 – Traitement de Lineweaver-Burke du fonctionnement du flavocytochrome b2.

Les points sont alignés ce qui confirme que cette réaction suit une loi michaelienne. Une régression linéaire donne :

- l'ordonnée à l'origine  $1/V_m = 28,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$  soit  $V_m = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- la pente  $K_m/V_m = 0,285 \text{ s}$ , soit  $K_m = 9,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

De ces deux valeurs, on peut obtenir les paramètres cinétique du mécanisme. D'une part  $V_m = k_2 [E]_0$  permet de déterminer  $k_2$  puisque  $[E]_0$  est connue (l'expérimentateur sait combien il a mis d'enzyme au départ). D'autre part  $K_1^\circ = 1/K_m \approx 10^2$  (les concentrations étant en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , leurs valeurs numériques sont les même que celles des activités, et il n'y a pas de problème de conversion).