

## Chapitre Cinétique C-3

## Mécanismes réactionnels

\*\*\*\*\* *Chaque bilan macroscopique vient d'un choc  
ou d'une succession de chocs microscopiques*\*\*\*\*\*

### A- Réaction simple et processus complexe

Equation bilan, étape élémentaire intermédiaire réactionnel

Molécularité d'une étape élémentaire

Règles à appliquer, AEQS, étape limitante

### B- Types de mécanismes

Réaction par stade : cas du mécanisme SN1, cas d'un pré-équilibre rapide

Réaction en chaîne : cas de l'halogénéation des alcanes

### C- Profil réactionnel

Energie potentielle, chemin réactionnel

Cas d'une réaction élémentaire, énergie d'activation

Processus en 2 étapes

Postulat de Hammond

Contrôle cinétique ou thermodynamique

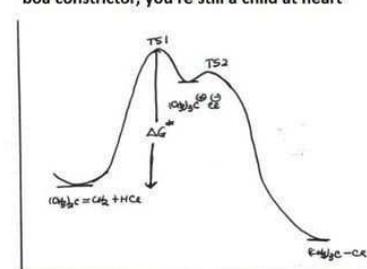
What does this look like to you?



If it looks like a plain hat, you're an adult



If it looks like an elephant being eaten by a boa constrictor, you're still a child at heart



If it looks like a free-energy reaction diagram, you're in organic chemistry and your life is over.

Le Petit Prince

SCHOOL.FAIBLOG.ORG

1

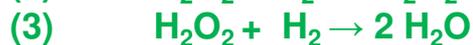
## A- Réaction simple ou processus complexe

### 1- Exemple et définitions

Si on considère la réaction bilan en phase gaz : **(b)  $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$**

Ce bilan ne peut raisonnablement pas traduire ce qui se passe à l'échelle microscopique. En effet, on ne peut pas imaginer que 4 molécules ( $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2$ ) se rencontrent directement en un même point de l'espace!

Une étude plus poussée montre que le bilan macroscopique (b) est le résultat de trois étapes microscopiques :



Vérifier que : **(b) = (1) + (2) + (3)**

Def : un **mécanisme réactionnel** est la décomposition d'une **équation bilan** en un ensemble **d'étapes élémentaires** (ou simples). Chaque étape est effectivement un **choc** microscopique.

Attention : **les coefficients stœchiométriques d'une étape sont imposés et entiers**. Au contraire, dans une équation bilan, on peut multiplier les coefficients et même avoir des  $\frac{1}{2}$  entiers car c'est à l'échelle macroscopique.

Def : La **molécularité** d'une réaction est le nombre d'entité chimiques mises en jeu. C'est un entier. Selon les cas, on parle de réaction **mono**, **bi** ou **trimoléculaire**. (Les étapes ci-dessus sont bimoléculaires)

2

## 2- Intermédiaire réactionnel

**Def :** un **intermédiaire réactionnel I.R.** est une espèce formée au cours d'une étape puis détruite au cours d'une étape ultérieure. Il n'apparaît pas dans l'équation bilan

Les **I.R.** sont parfois appelés « **centres actifs** »

**A noter :** un **I.R.** est souvent (mais pas toujours) une espèce très réactive et plutôt instable par rapport aux espèces du bilan.

*Exemple du 1- :  $N_2O_2$  et  $H_2O_2$  sont des I.R.*

## 3- Règles à appliquer

**a) Une réaction élémentaire suit la règle de Van't Hoff** (les ordres partiels sont égaux aux coef. stoechiométriques). L'ordre global d'une étape élémentaire est donc la molécularité.

*Justification :*

a) Principe de simplicité : une réaction élémentaire est en pratique mono ou bimoléculaire. De plus, elle ne modifie que modérément la structure.

**b) Approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.)** ou principe de **Bodenstein**. **Si** un I.R. est très réactif, il se forme difficilement puis est très vite détruit. Alors sa concentration reste faible et quasiment constante (cf chap précédent, réactions successives, cas  $k_1 \ll k_2$ ). Se traduit par :

**et surtout** 
$$\boxed{\begin{array}{l} [I.R.] \approx 0 \\ \frac{d[I.R.]}{dt} = 0 \end{array}}$$
 , sa vitesse de formation est nulle



**Cette condition (très utile en exercice) ne s'applique pas à un I.R. qui se forme rapidement. A vérifier avant d'utiliser...**

3

## 4- Propriétés

a) **Hypothèse de l'étape limitante**

**Si** une des étapes est beaucoup plus lente que les autres, elle limite tout le processus et on peut alors assimiler la vitesse du bilan à celle de cette étape, dite limitante.

$$v_{\text{bilan}} \approx v_{\text{étape limitante}}$$

b) **Propriété de la dernière étape :** si cette étape est une réaction totale, alors la réaction bilan aussi

*Exemple, si le mécanisme est du type :*



*bilan :*

*Explication :*

## **B- Type de mécanisme**

### 1- Réaction par stades (ou à séquence ouverte)

**Def :** c'est un mécanisme (= séquence réactionnelle) dans lequel un **I.R.** est créé puis détruit mais n'est pas régénéré par la suite.

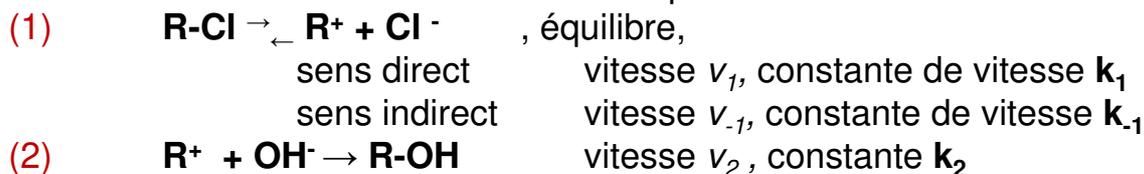
En pratique, toutes les réactions que nous avons déjà vues ensemble sont des réactions par stade, c'est le cas le plus général.

a) Exemple : substitution nucléophile d'ordre 1 , **AEQS valide**

La réaction bilan est ici : (B)  $\text{R-Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{R-OH} + \text{Cl}^-$

« R » est par exemple un groupe alkyle,  $\text{R}^- = (\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ , sera revu en chimie organique

➤ Le mécanisme de cette réaction est en deux étapes :



(1) est une réaction lente (rupture de liaison et formation de  $\text{R}^+$ , carbocation)

(2) est une réaction rapide => On peut appliquer l'AEQS à l'I.R.  $\text{R}^+$

**Pour ce type de problème : on cherche la vitesse en fonction des constantes "k<sub>i</sub>" et des espèces du bilan. Méthode à appliquer (à savoir faire) :**

➤ vitesses de chaque étape :  $v_1 =$   $v_{-1} =$  et  $v_2 =$

➤ vitesse du bilan :  $v =$

d'où (par exemple)  $v = -d[\text{OH}^-]/dt =$  => il faut éliminer l'I.R.

Avec l'outil AEQS

$0 = d[\text{R}^+]/dt =$  et on isole  $[\text{R}^+] =$

D'où la vitesse :

$$v =$$

5

Conclusion : telle quelle, la réaction n'a pas d'ordre

Quand on arrive à une réaction sans ordre, l'étape suivante consiste à examiner dans quel cas la réaction admet un ordre

**Méthode 1 :** On connaît la réaction et on fait une hypothèse. Dans cet exemple, on peut supposer que l'étape limitante est le sens direct de (1) (*car difficile de casser une liaison*) Alors la vitesse  $v$  est tout simplement  $v = v_1 = k_1[\text{R-Cl}]$ , la réaction est donc d'ordre 1 par rapport à **R-Cl**.

**Méthode 2 :** on se limite au début de la réaction, quand peu de produit est formé

Alors  $[\text{Produits}] \ll [\text{Réactifs}]$ .

On ne va conserver qu'un seul terme au dénominateur en supposant que  $[\text{Cl}^-] \ll [\text{OH}^-]$

on aura  $k_{-1}[\text{Cl}^-] + k_2[\text{OH}^-] \approx$

et la vitesse se simplifie  $v = \frac{k_1 k_2 [\text{R-Cl}] [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{OH}^-]} \approx$

La méthode 2 donne ici le même résultat que la méthode 1. Cette réaction est effectivement d'ordre 1. Dans tous les cas, **l'expression de v qu'on obtient avec le mécanisme est à vérifier expérimentalement.**

b) Mécanisme avec pré-équilibre rapide, **AEQS non valide**

6

Exemple formel, on considère le bilan (B)  $A \rightarrow B$

On suppose un mécanisme en deux étapes :

(1)  $A \rightleftharpoons IR$ , équilibre **rapide**, caractérisé par une **constante d'équilibre K**

(2)  $IR \rightarrow B$ , vitesse  $v_2$ , constante  $k_2$

On a la vitesse du bilan  $v =$   $\Rightarrow$  il faut éliminer **[IR]** pour avoir la vitesse en fonction des espèces du bilan. Attention, dans ce cas on ne surtout pas exprimer les vitesses de l'équilibre (1) !!

Il suffit en pratique d'utiliser la constante d'équilibre en supposant que l'équilibre est réalisé à chaque instant, on suppose que l'équilibre est instantané.

Alors  $K =$  conduit tout simplement à  $[IR] =$

Et la vitesse  $v$  est :  $v =$ , la réaction est donc d'ordre

et la constante de vitesse est  $k =$

*A noter, si (1) est un équilibre acidobasique, on est dans ce cas.*

## 2- Réaction en chaîne (ou à séquence fermée)

Def : mécanisme dans lequel un **I.R.** initialement créé est ensuite successivement détruit et régénéré un grand nombre de fois. On distingue trois phases :

➤ **Initiation** ou **amorçage** = étape(s) qui crée le (ou les) premier **I.R.**

➤ **Propagation** = enchaînement de maillons identiques. Un maillon est l'ensemble des étapes qui consomment puis régénèrent les **I.R.** et donnent l'équation bilan. 7

➤ **Rupture** ou **terminaison** : étape(s) qui consomme définitivement un **I.R.**

## Exemple : monochloration de l'éthane en phase gazeuse

La réaction bilan est ici : (B)  $CH_3-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + HCl$

➤ Le mécanisme de cette réaction fait intervenir des radicaux, c'est le suivant :

*initiation* : (1)  $Cl_2 \rightarrow 2Cl$  vitesse  $v_1$ , constante de vitesse  $k_1$

*propagation* : (2)  $CH_3-CH_3 + Cl \rightarrow CH_3CH_2 + HCl$  vitesse  $v_2$ , constante  $k_2$

(3)  $CH_3-CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + Cl$  vitesse  $v_3$ , constante  $k_3$

*rupture* : (4)  $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$  vitesse  $v_4$ , constante  $k_4$  (

*A.N.* :  $k_1/k_4 = 5,3 \cdot 10^{-23} \text{ mol/L}$ ;  $k_2 = 4,19 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_3 = 5,27 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )

➤ *vitesses des différentes étapes* :

$v_1 =$   $v_2 =$   $v_3 =$  et  $v_4 =$

➤ *intermédiaires réactionnels* :

➤ *Expressions de la vitesse de la réaction bilan* :  $v =$

d'où (par exemple)  $v = d[HCl]/dt =$

➤ on applique l'A.E.Q.S. aux intermédiaires réactionnels (pour éliminer l'I.R. [Cl] de v):

➤

(a)  $0 =$  et (b)  $0 =$

*Astuce* : (a)+(b)

d'où  $[Cl] =$

d'où en reportant dans la vitesse :

$$v = k_2(k_1/k_4)^{1/2}[CH_3-CH_3][Cl_2]^{1/2}$$

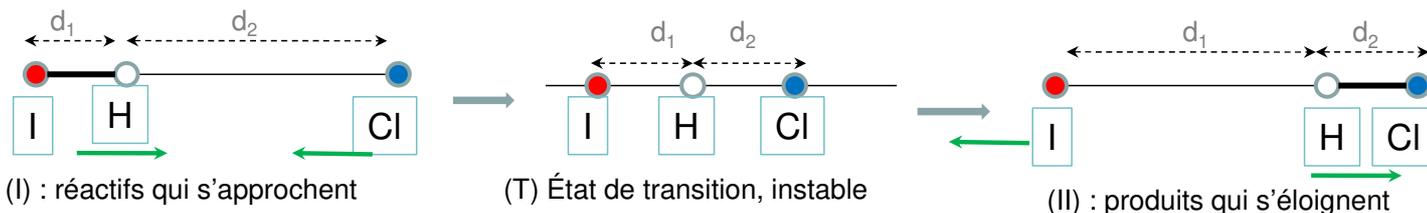
On a donc un ordre global 3/2 : ordre 1 par rapport à l'alcane et 1/2 par rapport à  $Cl_2$

# C- Profil réactionnel

## 1- Un exemple très simple

On étudie pour introduire une réaction très simplifiée :  $\text{HI} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}$

Cette réaction est microscopiquement un choc entre un atome de chlore **Cl** et une molécule de **HI**. Pour simplifier encore, on va supposer un choc « frontal », selon un axe unique selon le schéma :

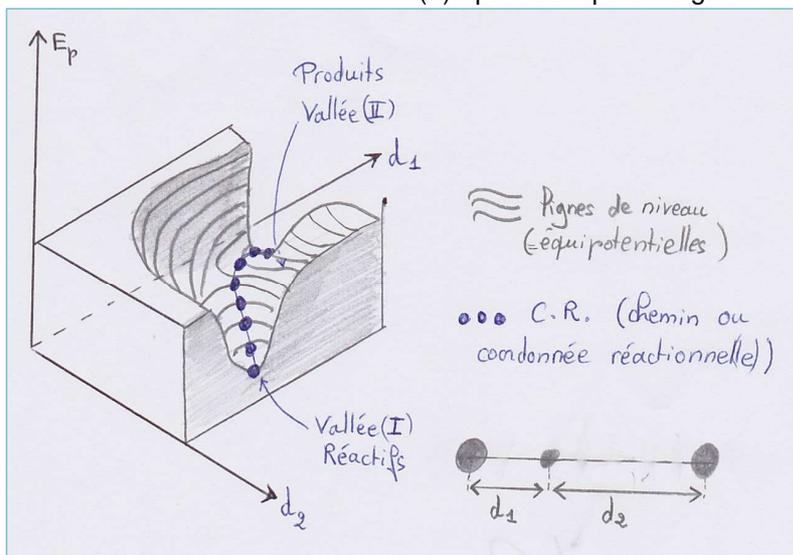


L'état du système est bien décrit par les deux distances inter-atomiques ( $d_1, d_2$ )

L'énergie potentielle est ici seulement fonction de ces deux distances :

$E_p(d_1, d_2)$ . Si on trace (ci-contre) cette fonction, on obtient une surface analogue à un relief montagneux. Le chemin réactionnel (CR) est alors analogue à une route de montagne. Les états (I) et (II) sont des « vallées » (= minimum relatif d' $E_p$ , stable) alors que le point de plus haute énergie (T) (= max d' $E_p$ , instable) est un « col »

**Problème** : comment tracer le « chemin » dans un cas plus général?



## 2- Cas d'une réaction élémentaire quelconque

L'énergie potentielle  $E_p$  d'un système chimique est fonction d'un ensemble de paramètres géométriques (distances, angles...) qui évoluent au cours d'une réaction.

Problème : ces paramètres sont souvent nombreux et on ne peut plus représenter le « relief » de l'énergie potentielle.

Toutefois, comme dans le cas simple précédent, le système évolue sur un chemin réactionnel C.R. (« route »). En pratique, **C.R.** est une combinaison linéaire de paramètres géométriques.

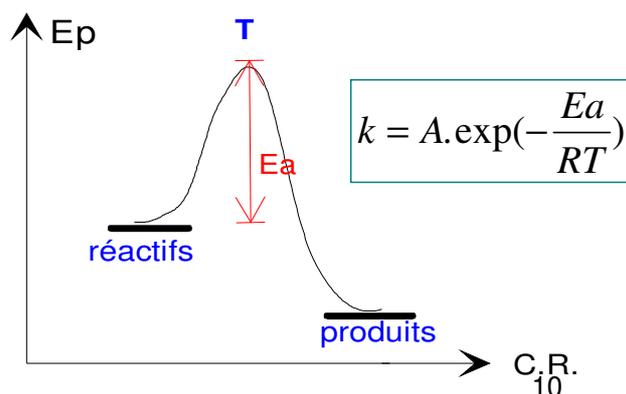
**Profil réactionnel** : courbe représentative de  $E_p(\text{C.R.})$ . Les réactifs et produits correspondent à des minima (relatifs) d' $E_p$ .

Soit la réaction élémentaire :  $\text{A} \rightarrow \text{B}$

constante de vitesse  $k$ , énergie d'activation  $E_a$

**Complexe de transition T** : correspond à un maximum relatif (« col ») d'énergie potentielle le long du chemin réactionnel. Il n'est pas isolable, ce n'est pas un intermédiaire réactionnel. C'est l'état le plus instable du système au cours de la réaction.

$E_a$  est l'énergie molaire nécessaire à la réaction, que les réactifs doivent acquérir pour « passer le col ». Cette énergie est fournie par l'agitation thermique.



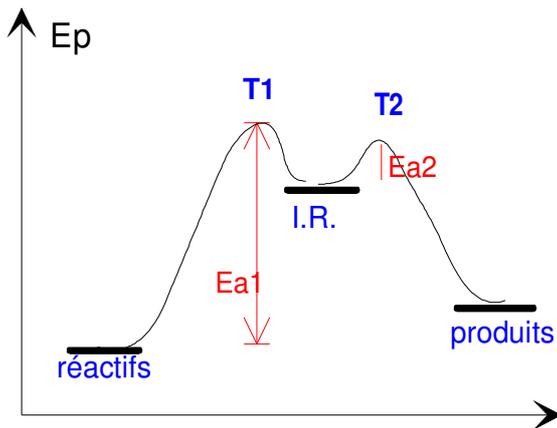
**Principe de microréversibilité** : la réaction inverse  $B \rightarrow A$  est toujours possible, par le même chemin mais avec une constante de vitesse  $k'$  et une énergie d'activation  $Ea'$  qui correspond à l'écart entre le col et le produit  $B$  (devenu le réactif). Ici, on peut remarquer que  $Ea' > Ea$ ,  $k' < k$ , la réaction inverse est plus difficile (plus lente). Microscopiquement, tous les processus sont donc équilibrés. Toutefois, si  $Ea' \gg Ea$ , on peut considérer la réaction comme quantitative (quasi totale)

### 3- Réaction complexe : exemple avec deux étapes élémentaires

Soit le bilan (B)  $A \rightarrow B$  selon le mécanisme :

(1)  $A \rightarrow I.R.$  constante de vitesse  $k_1$ , énergie d'activation  $Ea_1$

(2)  $I.R. \rightarrow B$  constante de vitesse  $k_2$ , énergie d'activation  $Ea_2$



• Ici,  $Ea_1 > Ea_2 \Rightarrow k_1 \ll k_2$   
 (1) est plus difficile que (2). L'intermédiaire réactionnel  $I.R.$  se forme lentement et est consommé rapidement. On peut appliquer l'A.E.Q.S.

• L'intermédiaire réactionnel est isolable, il correspond à un minimum relatif d'énergie le long du chemin réactionnel.

### 4- Postulat de Hammond

*« A une petite variation d'énergie potentielle correspond une petite variation de structure. »*

Ce postulat raisonnable est utile pour se représenter un état de transition  $T$  (qui n'est pas observable directement). Sa structure doit être proche de celles des espèces les plus proches en énergie potentielle. Dans le cas précédent, les deux complexes  $T_1$  et  $T_2$  ont une énergie proche de celle de l' $I.R.$  Leur structure est donc plus proche de l' $I.R.$  que des réactifs (pour  $T_1$ ) ou des produits (pour  $T_2$ )

### 5- Contrôle cinétique ou thermodynamique

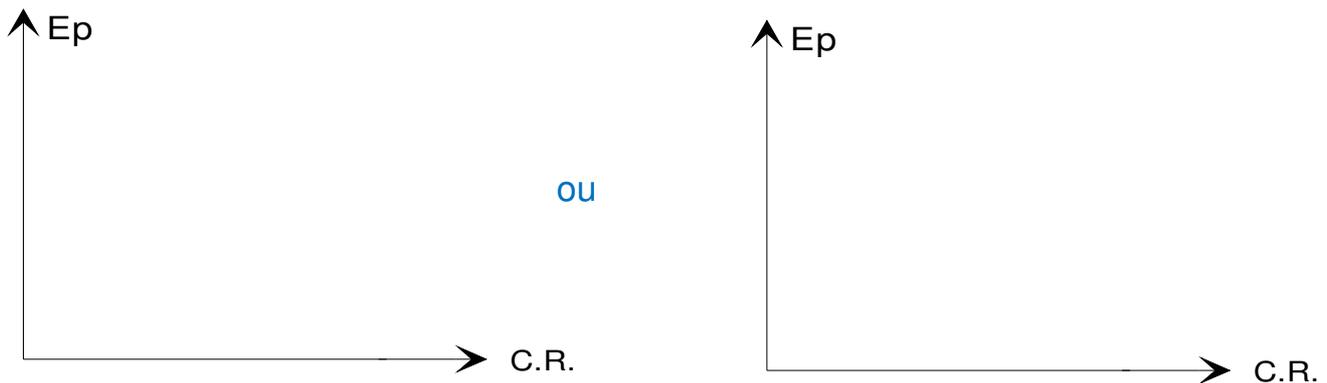


Ce problème se pose dès que plusieurs réactions sont possibles à partir des mêmes produits (réactions concurrentes). On parle de :

- **contrôle cinétique** si le produit majoritaire obtenu est celui qui se forme le plus vite.
- **contrôle thermodynamique** si le produit majoritaire obtenu est le plus stable (de moindre énergie).

A discuter selon les profils réactionnels des deux réactions suivantes :

- (1)  $A \rightarrow B$  constante de vitesse  $k$ , énergie d'activation  $E_a$   
 (2)  $A \rightarrow B'$  constante de vitesse  $k'$ , énergie d'activation  $E_a'$



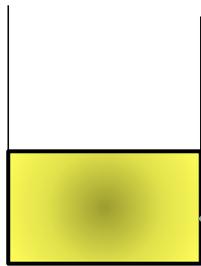
Il n'y a effectivement concurrence que **si un produit se forme plus rapidement mais que l'autre est le plus stable**. Alors, on peut choisir de favoriser l'un des produits :

- Le **produit cinétique** sera toujours majoritaire au **début** et favorisé à **basse température**
- Le **produit thermodynamique** sera majoritaire à la **fin** et favorisé à **haute température**

13

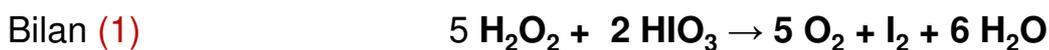
## Conclusion : un exemple culturel

### Réaction de Bray



- Iodate de potassium  $KIO_3$  et acide sulfurique
- Acide malonique
- Sulfate de manganèse  $MnSO_4$
- Indicateur de présence de diiode (thiodène ou empois d'amidon) : bleu en présence de diiode, incolore sinon
- Température ambiante

Deux processus complexes en alternance :



Observation :

$I_2$  est-il un I.R. dans ce processus?

14