

## Cours S1.8 : Réactivité des espèces organiques et écriture des mécanismes réactionnels

L'équation de réaction, en général, ne représente pas le déroulement d'une réaction chimique à l'échelle moléculaire, c'est uniquement un bilan de matière.

### Réactions élémentaires

#### Définition

On appelle réaction élémentaire ou acte élémentaire, une réaction en une seule étape dont l'équation traduit la réalité moléculaire (à l'échelle microscopique).

**Exemple :**  $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$  ;  $\text{H} + \text{I} \rightarrow \text{HI}$  ;  $2 \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$  (M est un partenaire de choc)

#### Coefficients stœchiométriques et moléularité

Dans une réaction élémentaire, les coefficients stœchiométriques sont fixés, ils doivent représenter la réalité moléculaire. Il est interdit de les modifier.

Ils ne peuvent être qu'entier, car une demi-molécule n'a aucun sens à l'échelle microscopique.

On appelle moléularité d'une réaction élémentaire le nombre d'entités chimiques du côté des réactifs. Elle est égale à la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs.

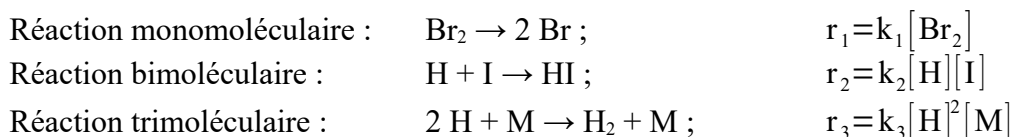
Pour qu'une réaction élémentaire se produise, il faut que la probabilité de collision ne soit pas trop faible, c'est pour cela que la moléularité est égale à 1 (réaction monomoléculaire), 2 (réaction bimoléculaire) ou 3 (réaction trimoléculaire).

En général, ces notions sont quantifiées dans le facteur pré-exponentiel A de la loi d'Arrhénius. Plus la moléularité augmente, plus la valeur de A diminue ; cela tient d'une loi probabiliste qui intuitivement relie la notion d'efficacité à la simultanéité de la rencontre à l'échelle microscopique. Mais A dépend aussi de l'efficacité des collisions qui dépend elle de la complexité de structure des réactifs mis en jeu.

#### Ordre global et ordres partiels d'une réaction élémentaire ; loi de VAN'T HOFF

Pour une réaction élémentaire l'ordre global est égal à la moléularité et les ordres partiels des réactifs sont égaux à leur coefficient stœchiométrique. Attention la réciproque n'est pas vrai.

#### Exemples de vitesse d'étapes élémentaires, notées $r_i$ :



#### Simplicité des modifications structurales au cours d'une réaction élémentaire

Au cours d'un choc, les transformations qui peuvent se produire simultanément sont restreintes ; en effet, il n'existe en général que trois possibilités :

- la cassure d'une liaison :  $\text{M} + \text{Br}-\text{Br} \rightarrow \text{M} + \text{Br} + \text{Br}$  ; (M = partenaire de choc)
- la formation d'une liaison :  $\text{H}_3\text{C} + \text{Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$  ;
- la cassure et la formation simultanées de deux liaisons :  $\text{H} + \text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow \text{H}-\text{Cl} + \text{Cl}$

Un processus tel que :  $\text{CH}_3-\text{H} + \text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{Cl} + \text{H}-\text{Cl}$  ; ne peut en aucun cas être une réaction élémentaire ; en effet, il y a rupture et formation de deux liaisons, ce qui ne peut se faire simultanément lors du choc d'une durée très courte, sauf dans le cas de réaction très particulière.

## Les intermédiaires réactionnels

### Définition

Ceux sont des espèces chimiques qui apparaissent dans le milieu réactionnel mais qui n'interviennent ni comme réactif, ni comme produit dans l'équation de réaction. On les note IR.

### Différents types d'intermédiaires réactionnels

Très souvent, un intermédiaire réactionnel est une espèce particulièrement réactive qui se recombine très rapidement. Si son énergie potentielle est très élevée on dit que l'IR est instable.

- Des atomes (Br, O, H) et des radicaux non saturés (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, HO, HS) qui proviennent de la rupture homolytique (ou radicalaire) dans une liaison sous l'action d'un choc dû à la chaleur (thermolyse ou pyrolyse) ou d'un rayonnement électromagnétique (photolyse). Ils sont instables. On peut les détecter en utilisant la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE).

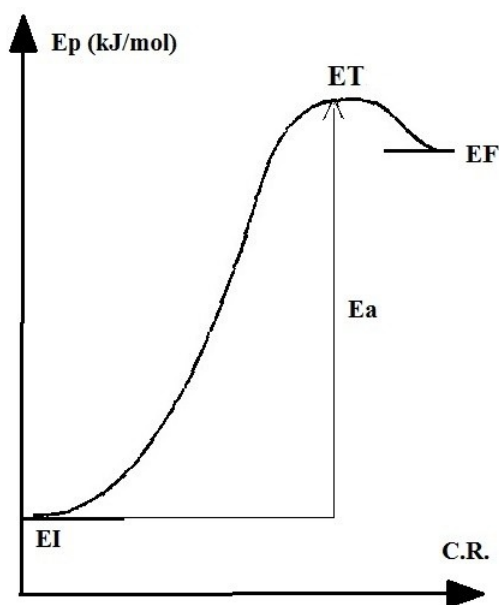
**Exemples :** photolyse :  $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Br}$  ; thermolyse :  $\text{Br}_2 + \text{M} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Br} + \text{M}$  (M = partenaire de choc)

- Des ions atomiques et moléculaires, positifs ou négatifs (cations ou anions) issus de ruptures hétérolytiques (ou ioniques) de liaisons et des molécules neutres peuvent aussi être des intermédiaires réactionnels. Ils sont stables ou instables suivant leur énergie potentielle.

### Théorie du complexe activé d'Arrhenius

À la suite de ces constatations expérimentales sur l'augmentation de la vitesse avec la température, Arrhenius a introduit l'hypothèse de l'activation. Selon cette théorie, seuls les réactifs dans un état activé, qui leur confère une énergie potentielle plus grande, pourront entrer en réaction lors d'une collision. Ils forment un état de transition, noté (ET), appelé aussi complexe activé, qui est le précurseur des produits de la réaction.

### Profil énergétique d'une étape élémentaire unique :



– abscisse = C.R. = chemin réactionnel (ou coordonnée de réaction) ;

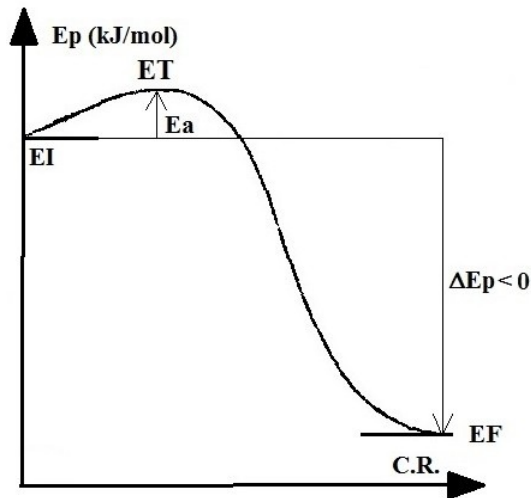
– ordonnée =  $E_p$  = énergie potentielle (unité  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;

– état initial = EI et état final = EF de l'étape élémentaire ;

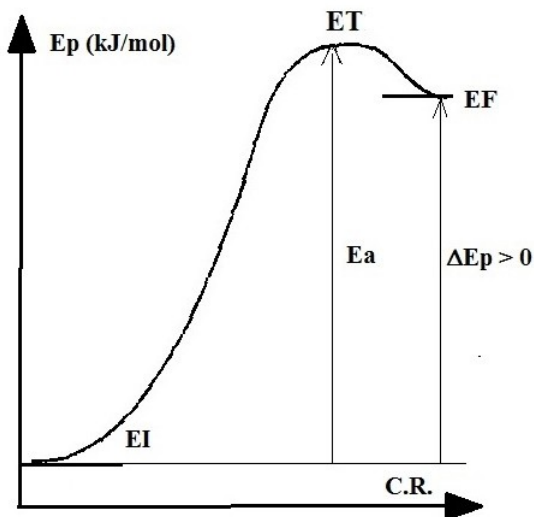
– le maximum de la courbe d'énergie potentielle est quantifié par l'énergie d'activation  $E_a > 0$  par définition, elle caractérise l'apparition de l'état de transition = ET.

Postulat de Hammond :

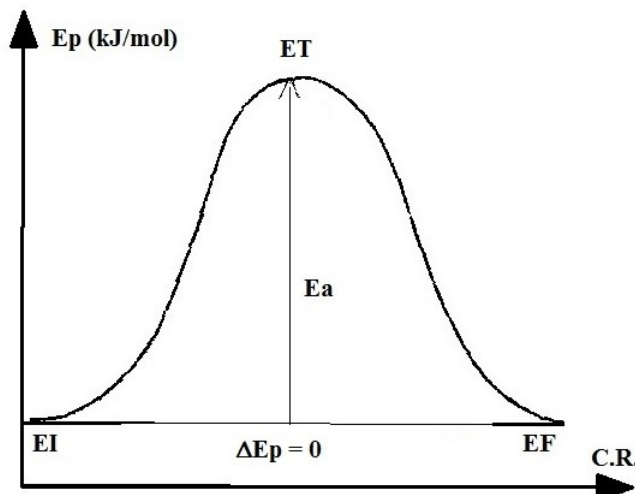
– Si la réaction est exothermique  $\Delta E_p = E_p(E_f) - E_p(EI) < 0$ , l'état de transition ET est précoce (l'énergie d'activation  $E_a$  est petite), il ressemble à l'état initial (aux réactifs) :



– si la réaction est endothermique  $\Delta E_p = E_p(E_f) - E_p(EI) > 0$ , l'état de transition ET est tardif (l'énergie d'activation  $E_a$  est grande), il ressemble à l'état final (aux produits) :



– si la réaction est athermique  $\Delta E_p \approx 0$ , par contre l'énergie d'activation  $E_a$  n'est pas nulle et l'état de transition ET est souvent une forme moyenne (symétrique) entre les réactifs et les produits :



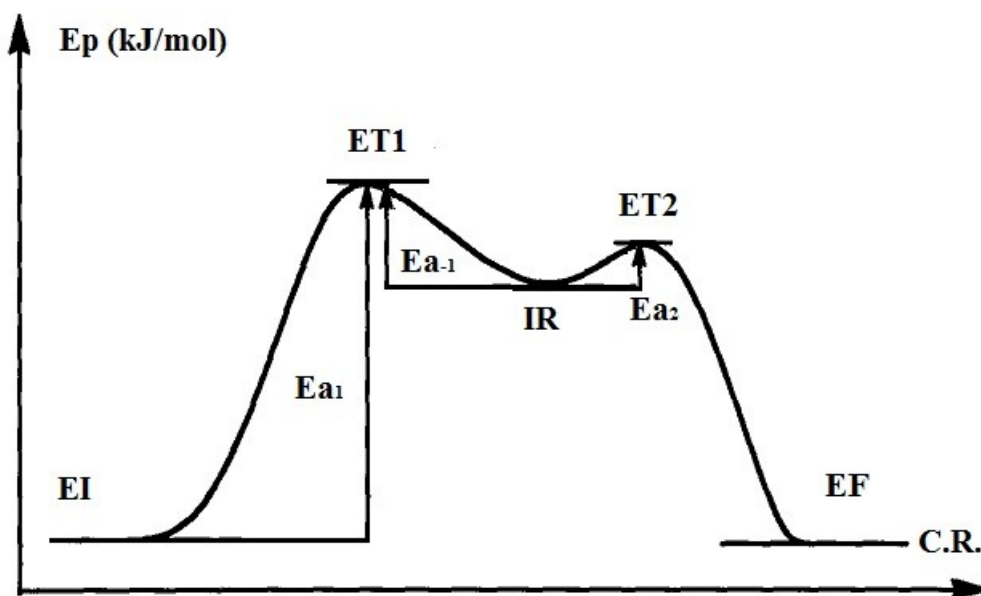
## Description d'un mécanisme réactionnel

### Définition

On appelle mécanisme réactionnel l'ensemble des réactions élémentaires permettant de passer des réactifs aux produits.

### Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel multi-étapes :

L'existence d'intermédiaires réactionnels = IR modifie l'allure du diagramme énergétique de la théorie d'Arrhenius ; prenons l'exemple ci-dessous :



– ici on a un intermédiaire réactionnel instable  $E_p(IR)$  élevée  $\gg E_p(EI)$ , mais il représente néanmoins un minimum d'énergie potentielle ; il est isolable, mais plus ou moins difficilement ;

–  $ET1$  et  $ET2$  sont des états de transition ou complexes activés, ils représentent des maxima d'énergie potentielle, ils ne sont ni isolables ni observables. Dans ce cas-là, ils ressemblent beaucoup à l' $IR$ .

–  $Ea_1$ ,  $Ea_{-1}$  et  $Ea_2$  sont les énergies d'activation des différentes étapes du mécanisme.

### Étape limitante

Si dans un mécanisme réactionnel constitué de réactions successives, une étape directe est plus lente, elle impose sa vitesse ; on dit que c'est l'étape limitante (ou cinétiquement déterminante).

La réaction directe la plus lente est généralement celle qui possède la plus grande énergie d'activation dans la représentation d'un profil énergétique.

### Formalisme des flèches courbes

Comme pour les formes mésomères, on représente les déplacements des doublets par des flèches qui traduisent la rupture hétérolytique de liaisons et/ou la formation de liaisons entre deux atomes par le don d'un doublet non-liant.

On distingue différent type de réaction en chimie organique : substitution, addition, élimination, transformation acido-basique, transformation d'oxydo-réduction.