

# Chapitre T4 :

## Étude cinétique des mécanismes réactionnels

### Table des matières

<b>I</b>	<b>Description microscopique d'une réaction</b>	2
I.1	Notion d'acte élémentaire	2
I.2	Le mécanisme chimique	2
I.3	Coordonnée de réaction d'un mécanisme	2
I.4	Description énergétique d'un mécanisme	3
<b>II</b>	<b>Étude cinétique d'un mécanisme complexe</b>	5
II.1	Les différents types de mécanisme	5
a)	Les réactions par stade	5
b)	Les réactions en chaîne	5
II.2	Les expressions des vitesses	6
II.3	Approximations usuelles	7
a)	Approximation des États Quasi Stationnaires (AEQS)	7
b)	Étape cinétiquement déterminante	7
c)	Équilibre rapide	8
II.4	Étude cinétique et méthodologie	8
<b>III</b>	<b>Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique</b>	9
III.1	Problématique	9
III.2	Définition	9
III.3	Aspects énergétiques	9
III.4	Facteurs influençant les contrôles	10
<b>IV</b>	<b>Accélérer une réaction : la catalyse</b>	11
IV.1	Définition et généralités	11
IV.2	Les modes de catalyse	11
a)	La catalyse homogène	11
b)	La catalyse hétérogène	11
c)	La catalyse enzymatique	12
IV.3	Aspects énergétiques de la catalyse	13

#### Savoirs-faire

- Exprimer les vitesses des différentes étapes en fonction des concentrations
- Exprimer les évolutions des concentrations en fonction des vitesses des différentes étapes
- Identifier et appliquer les approximations usuelles
- Tracer le profil réactionnel d'un mécanisme simple ou complexe
- Identifier un contrôle cinétique ou thermodynamique ainsi que les produits cinétiques ou thermodynamiques
- Identifier un catalyseur et le mode associé

# I Description microscopique d'une réaction

## I.1 Notion d'acte élémentaire

### Définition: Acte élémentaire et molécularité

Un acte élémentaire est un processus chimique qui, au niveau moléculaire, se déroule par passage direct du réactif au produit, donc en un acte irréductible. La molécularité d'un acte élémentaire est le nombre d'entités qui réagissent au cours de celui-ci.

### Propriété

Un acte élémentaire doit vérifier les conditions suivantes :

- La molécularité n'est pas supérieure à trois.
- Elle doit modifier un nombre restreint de liaison.
- L'équation associée doit contenir uniquement des coefficients stœchiométriques entiers puisqu'elle correspond à une réalité microscopique et donc une écriture unique de la réaction.

On peut considérer chaque acte élémentaire comme une réaction particulière et donc lui associer une loi de vitesse ainsi qu'une constante de vitesse. Cette loi de vitesse suit la **loi de Van't Hoff** :

### Propriété: Loi de Van't Hoff

Dans le cas d'un acte élémentaire, les ordres partiels des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques de l'acte élémentaire.

### Remarque

Notons que la réciproque est fautive. Autrement dit, si on constate que pour une réaction les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques, alors ça n'en fait pas un acte élémentaire.

## I.2 Le mécanisme chimique

### Définition: Mécanisme chimique

Un mécanisme chimique est un enchaînement d'actes élémentaires.

### Remarque

Un mécanisme simple n'est constitué que d'un seul acte élémentaire (cas peu intéressant). Un mécanisme complexe est constitué de plusieurs actes élémentaires.

Le mécanisme chimique a pour objectif de décrire au mieux la transformation chimique. Il doit proposer toutes les structures intermédiaires adoptées par les réactifs lors de leur transformation en produit. Il doit mettre en avant la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.

### Définition: Intermédiaire réactionnel

Un mécanisme complexe fait intervenir des espèces au cours de étapes qui n'interviennent pas dans le bilan final. Ces espèces sont appelées intermédiaires réactionnels.

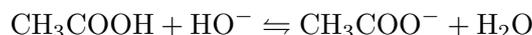
## I.3 Coordonnée de réaction d'un mécanisme

Afin de suivre l'évolution d'une étape élémentaire, on aimerait définir un avancement microscopique. Cet avancement microscopique n'est pas une quantité de matière, puisqu'un acte élémentaire est une réflexion sur un petit nombre d'entités réagissant entre elles. Il s'agit alors de quantifier à *quel point l'acte élémentaire*

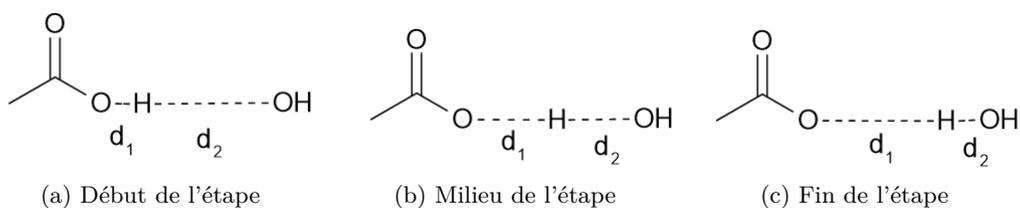
est achevé ou non. Cela peut se faire à l'aide de grandeurs physiques, telles que la longueur d'une liaison par exemple qui peut être représentative ou encore des angles.

### Exemple

Les réactions acido-basiques sont associés à des mécanismes réactionnels simples en une étape élémentaire. Par exemple, pour la déprotonation de l'acide éthanóïque par la soude, on écrira :



On peut suivre l'état microscopique de cette étape élémentaire en considérant la distance  $d_1$  entre le O et le H de l'acide carboxylique. Ou la distance  $d_2$  entre le O de la soude et de H qui est échangé. Ces deux grandeurs permettent bien de décrire le début ( $d_1 = d_{\min}$ ,  $d_2 \approx +\infty$ ), le milieu ( $d_{\min} < d_1, d_2 < +\infty$ ) et la fin ( $d_1 \approx +\infty$ ,  $d_2 = d_{\min}$ ).



### Remarques

- Le mécanisme s'intéresse aux entités chimiques : inutile de préciser les phases.
- Les étapes du mécanisme sont équilibrées avec une double flèche  $\rightleftharpoons$  si l'état est réversible, une simple flèche  $\rightarrow$  sinon.
- Cette écriture pourrait paraître peu différente du bilan de la réaction, mais c'est le point de vue qui change. Le bilan de la réaction n'a pour but que de décrire les variations de quantité de matière au niveau macroscopique. Le mécanisme, via les étapes élémentaires, a pour but de modéliser la réalité microscopique de la façon la plus fidèle possible.

### Définition: Coordonnée de réaction

De manière générale, on nommera coordonnée de réaction, notée *c.r.*, la grandeur géométrique qui représentera l'avancement de la réaction, quelle qu'elle soit.

### Remarque

La coordonnée peut aussi bien être une seule grandeur physique (longueur, angle) ou un mélange de plusieurs grandeurs. Leur connaissance exacte n'importe pas et ne sera jamais étudiée.

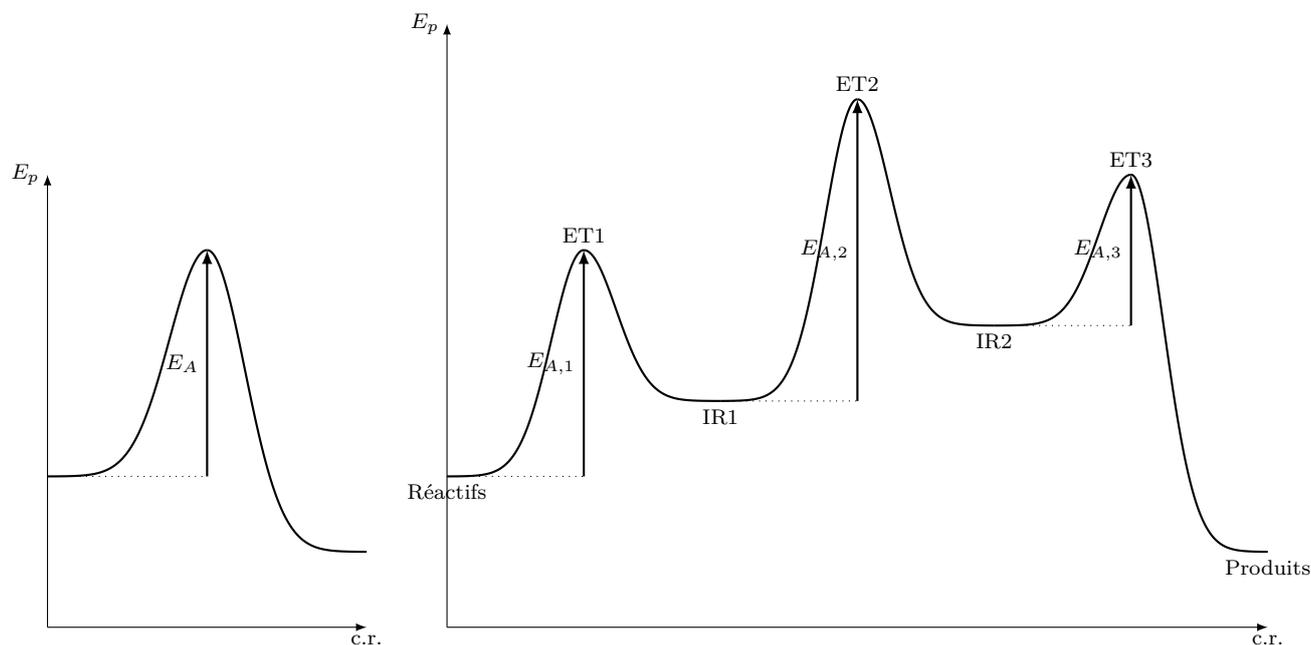
## I.4 Description énergétique d'un mécanisme

Un acte élémentaire suppose un déplacement d'électrons et donc de charges. Ces charges sont en interaction via la force électrostatique et cela représente une énergie. A l'équilibre, cette énergie est minimisée et c'est ce qui donne la conformation des molécules. Lors d'un mécanisme réactionnel, on quitte ce minimum d'énergie. Pour suivre ces variations d'énergie, on utilise un graphique d'énergie où l'énergie potentielle est représentée en fonction de la coordonnée de réaction, qui représente l'avancement microscopique de la réaction.

### Définition: Profil réactionnel et état de transition

Le profil réactionnel d'un mécanisme est le tracé  $E_p = f(c.r.)$ . Sur ce graphique, chaque étape élémentaire est associée à un point de départ, un minimum, une augmentation vers un maximum,

local ou non, et une diminution vers un autre minimum, local ou non.



(a) Profil réactionnel d'un mécanisme à une étape

(b) Profil réactionnel d'un mécanisme à trois étapes

#### Définition: Etat de transition et énergie d'activation

Chaque étape élémentaire passe par un maximum d'énergie, nommé état de transition (ET). L'énergie d'activation  $E_a$  d'une étape est la différence d'énergie entre l'énergie des réactifs et l'énergie de l'état de transition de l'étape.

#### Remarques

- C'est bien l'énergie d'activation que l'on retrouve dans la loi d'Arrhénius.
- La durée de vie des états de transition est de  $10^{-14}$  s à  $10^{-12}$  s. Leur structure est appelée complexe activé. Il est donc très dur, voire impossible, de les observer. En effet, ce maximum correspond à la structure la plus instable lors de l'étape considérée.
- L'énergie d'activation n'est pas la même dans les deux sens d'une étape. Cela justifie qu'une étape soit plus simple à faire cinétiquement dans un sens que dans l'autre.

#### Propriété

Les minima d'énergie du profil réactionnel correspondent aux réactifs (minimum à gauche), produits (minimum à droite) et intermédiaires de réaction (minima locaux au milieu).

## II Étude cinétique d'un mécanisme complexe

### II.1 Les différents types de mécanisme

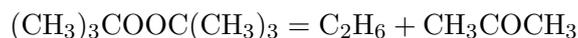
#### a) Les réactions par stade

##### Définition: Réaction par stade

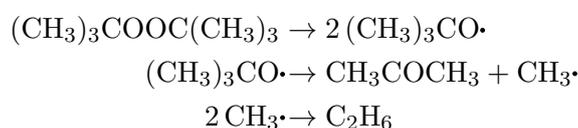
Une réaction par stade est une réaction qui se déroule selon une cascade de réactions successives (éventuellement équilibrées). Les intermédiaires réactionnels consommés lors d'une étape ne sont pas régénérés au cours d'une étape ultérieure.

##### Exemple

La pyrolyse du peroxyde de tertiobutyle est :



Mécanisme :



#### b) Les réactions en chaîne

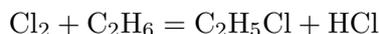
##### Définition: Réaction en chaîne

Dans les réactions en chaîne, certains intermédiaires, appelés porteur de chaîne, sont consommés au cours d'une étape, puis régénérés au cours d'une étape ultérieure. Certaines étapes du mécanisme se répètent donc cycliquement. Ce type de mécanisme comporte 3 types d'étapes :

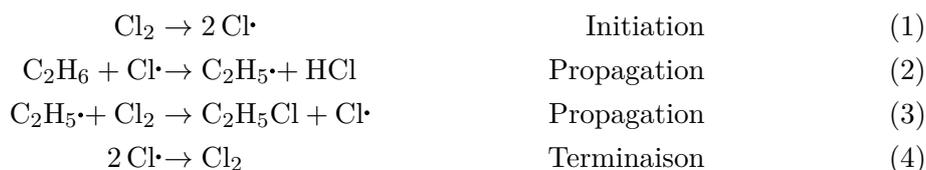
- Une étape ou plusieurs étapes d'initiation où les premiers intermédiaires sont formés. C'est lors de cette étape que le premier porteur de chaîne va être formé.
- Les étapes de propagation qui constituent la chaîne. La somme des étapes donne le bilan réactionnel de la réaction.
- Une ou plusieurs étapes de terminaison où les intermédiaires consommés ne sont pas régénérés, pour donner des espèces non réactives.

##### Exemple

On peut étudier la réaction de chloration de l'éthane :



Mécanisme :



Le porteur de chaîne est le radical  $\text{Cl}\cdot$ :

**Remarque**

Pour mieux comprendre ce mécanisme, on peut le représenter avec un cycle qui contient la propagation :

**II.2 Les expressions des vitesses**

A partir du moment où l'on considère un mécanisme complexe, il y a plusieurs réactions qui s'enchaînent. Ainsi le réactif de l'une peut être le produit d'une autre. De plus, chaque réaction possède sa propre vitesse. Pour chaque étape  $i$  d'avancement  $\xi_i$ , sa vitesse de réaction  $v_i$  est définie par :

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{d\xi_i}{dt}$$

Par ailleurs, pour chaque composé  $j$ , on peut exprimer une vitesse d'apparition et de disparition :

$$v_j^{app} = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt}$$

$$v_j^{disp} = -\frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt}$$

On essaye le plus possible de faire correspondre vitesse d'apparition avec produit et vitesse de disparition avec réactif pour garder des vitesses positives. Cependant, dans certains cas c'est pas possible de savoir à l'avance le choix à faire. Tant pis, on fait un choix et on s'y tient. Et si on trouve une vitesse d'apparition ou de disparition négative, c'est qu'on a pas fait le choix le plus pratique, c'est tout. Il est évident que lorsqu'un composé est affecté par plusieurs étapes, les différentes vitesses de ces étapes vont intervenir dans sa vitesse d'apparition ou de disparition.

**Formule**

Pour un composé  $j$ , on peut exprimer sa vitesse d'apparition ou de disparition en fonction des vitesses des réactions dans lequel il intervient :

$$v_j^{app} = \sum_i \overline{\nu}_{i,j} v_i$$

**Remarque**

On notera que  $\overline{\nu}_{i,j}$  est un coefficient stœchiométrique algébrique, c'est-à-dire positif pour un produit et négatif pour un réactif. Cela suppose simplement que toute réaction peut s'écrire :

$$\sum_i \overline{\nu}_{i,j} A_i = 0$$

**Exemple**

Sur la chloration du méthane de l'exemple précédent, on peut par exemple écrire :

$$v_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot}^{app} = v_2 - v_3$$

$$v_{\text{Cl}\cdot}^{app} = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4$$

## II.3 Approximations usuelles

### a) Approximation des États Quasi Stationnaires (AEQS)

#### Définition: AEQS

Dans un mécanisme réactionnel, après un temps d'induction, si un intermédiaire réactionnel I est formé par une étape difficile et est consommé par au moins une étape facile, on peut considérer que sa concentration est stationnaire et donc :

$$\frac{d[I]}{dt} \simeq 0$$

Cela suppose que la constante de vitesse de la réaction formant I est beaucoup plus petite que la constante de vitesse de la réaction le consommant, ou d'une des étapes qui le consomment s'il y a plusieurs étapes. Si on pense à la loi d'Arrhénius, cela signifie que l'énergie d'activation de l'étape de production est beaucoup plus grande de celle de consommation. Par conséquent, I doit être une espèce haute en énergie, réactive et de courte durée de vie. C'est un intermédiaire instable.

#### Remarques

- En pratique, cette approximation est particulièrement bien adaptée aux radicaux. Donc toute mention de formation de radical dans un mécanisme implique l'application de cette approximation.
- Cette approximation n'est vraie qu'après l'établissement d'un régime pseudo-stationnaire où l'espèce instable a été suffisamment produite pour être consommée aussitôt.

#### Exemple

Vis à vis de la chloration du butane, on avait vu :

$$v_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot}^{\text{app}} = v_3 - v_2$$

$$v_{\text{Cl}\cdot}^{\text{app}} = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4$$

Or ce sont deux radicaux donc :

$$v_{\text{C}_2\text{H}_5\cdot}^{\text{app}} = 0$$

$$v_{\text{Cl}\cdot}^{\text{app}} = 0$$

On en déduit :

$$v_2 = v_3$$

$$v_1 = v_4$$

✎ Pour s'entraîner: Exercice 5

### b) Étape cinétiquement déterminante

#### Définition: ECD

Lorsque dans un mécanisme réactionnel une des étapes est beaucoup plus lente que toutes les autres, elle est qualifiée d'Étape Cinétiquement Déterminante (ECD) et la vitesse de réaction peut être approximée à la vitesse de l'étape lente.

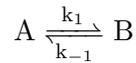
**Remarque**

Il faut vérifier que la constante de vitesse de l'ECD est beaucoup plus petite que les constantes de vitesse de **toutes** les autres étapes. Dans le cas d'étapes d'ordre global strictement supérieur à 1, les vitesses dépendent également de la concentration d'autres espèces ce qui peut perturber la détermination de l'ECD.

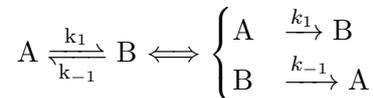
✎ Pour s'entraîner: Exercice 4

**c) Équilibre rapide**

Il faut garder à l'esprit que toute réaction possède sa réaction inverse. Chacune de ces deux réactions possède une constante de vitesse, traditionnellement notées respectivement  $k_1$  et  $k_{-1}$ . On a donc :

**Remarque**

Notons que d'un point de vue des notations, on a l'équivalence :

**Définition: Quasi équilibre**

On peut appliquer l'approximation du quasi équilibre à une étape réversible si les deux sens de l'étape sont rapides, c'est-à-dire que les constantes  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont grandes devant les autres constantes cinétiques. On en déduit alors :

$$v_1 = v_{-1}$$

En appliquant la loi de Van't Hoff :

$$k_1[A] = k_{-1}[B]$$

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

**Remarque**

Notons que cette formule n'est valable que si les ordres correspondent aux coefficients stœchiométriques, donc si c'est bien un acte élémentaire.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 4

**II.4 Étude cinétique et méthodologie****Méthode: Déterminer la cinétique d'un mécanisme**

Pour trouver la vitesse globale d'un mécanisme, il convient d'observer une certaine méthodologie :

- Observer chaque étape. Identifier les équilibres, une éventuelle ECD et les intermédiaires vérifiant l'AEQS.
- Utiliser les approximations : écrire les relations obtenues grâce à celles-ci. Souvent, faire la somme des relations obtenues à l'ai de l'AEQS permet de trouver une relation intéressante.
- Écrire la vitesse de mécanisme en entier sous forme de vitesses d'apparition ou de disparition.
- Tripoter les équations et résoudre en simplifiant au maximum.

### III Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

#### III.1 Problématique

On a vu deux aspects pour étudier une réaction chimique : l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique. Ces deux aspects peuvent se compléter ou s'opposer. En tout cas, il n'y a *a priori* pas de raccourci entre les deux. Cette partie a pour vocation de discuter de l'influence de ces deux aspects. Lors d'une réaction chimique, deux aspects de la réaction doivent être pris en compte :

- La cinétique : il s'agit de la vitesse de réaction. Si celle-ci est trop lente, la réaction ne se fait pas.
- La thermodynamique : il s'agit de considérer le gain ou la perte énergétique du système lors de la réaction. Le système se placera toujours si possible dans un minimum d'énergie

Il faut bien comprendre que ces notions ne s'opposent pas mais sont complémentaires. Par exemple, pour qu'une réaction se fasse, il faut que les deux aspects soient favorables :

- Si la cinétique n'est pas favorable, alors la réaction est trop lente pour être observée.
- Si la thermodynamique n'est pas favorable, la réaction n'a pas de force motrice, elle ne se déroule pas.

#### III.2 Définition

Considérons un système complexe possédant un réactif qui peut former plusieurs produits différents selon différentes réactions.

##### Définition: Contrôle cinétique

Le système est sous contrôle cinétique si le produit majoritaire est issu de la réaction la plus rapide. Ce produit est nommé produit cinétique.

##### Définition: Contrôle thermodynamique

Le système est sous contrôle thermodynamique si le produit majoritaire est le produit le plus stable. Ce produit est nommé produit thermodynamique.

##### Exemple

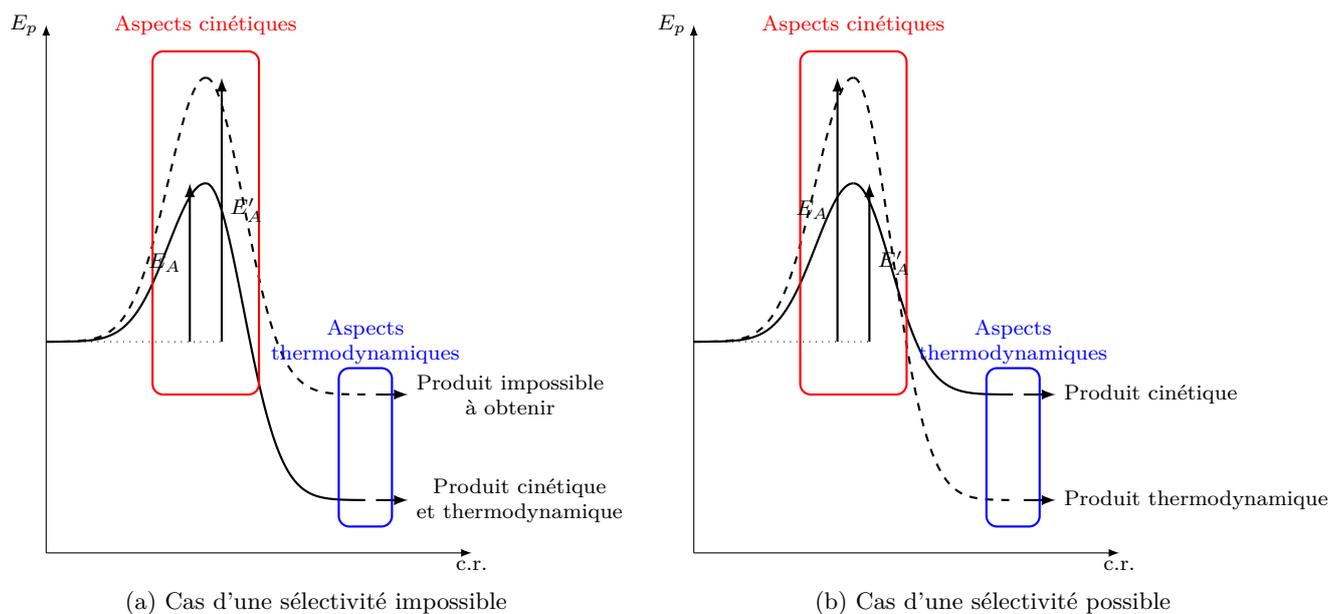
Les réactions acido-basiques sont toujours sous contrôle thermodynamique. Cela est dû au fait que la réaction ne fait intervenir qu'un déplacement de proton qui est une petite entité assez mobile. Ainsi la vitesse des réactions acido-basique n'est jamais limitante. On considère ces réactions comme instantanées.

##### Remarque

Attention à ne pas se tromper. Plus une réaction est rapide, plus il sera simple d'aboutir à un contrôle thermodynamique !

#### III.3 Aspects énergétiques

Pour étudier la cinétique, on a vu qu'il fallait s'intéresser aux énergies d'activation. Pour la thermodynamique, il faut considérer uniquement les énergies des produits. Cela est schématisé dans le diagramme ci-contre. Notons que dans de nombreux cas, les produits cinétique et thermodynamique sont un seul et même produit. C'est le cas le plus favorable pour la réaction. Cependant ce cas ne permet pas d'avoir de choix, il n'y a pas de sélectivité.



### III.4 Facteurs influençant les contrôles

Il faut comprendre qu'un système peut toujours être sous l'influence d'un nombre de réactions concurrentes qui produiraient des composés très différents. Ainsi, jouer sur les conditions de température et temps de réaction par exemple permet d'orienter les produits obtenus.

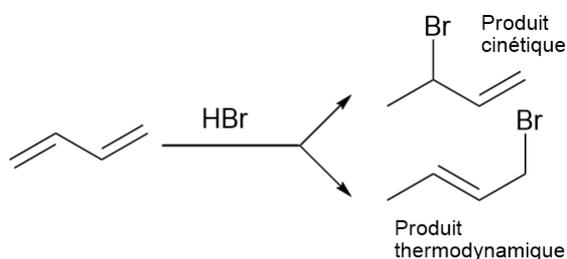
#### Propriété

Pour favoriser le contrôle cinétique, il faut ralentir l'ensemble des réactions pour pouvoir discriminer les produits en fonction des vitesses de réaction. Ainsi la diminution de la température favorise le contrôle cinétique. On travaillera également sur des temps courts.

#### Propriété

Pour favoriser le contrôle thermodynamique, au contraire il faut donner au système la possibilité d'explorer tous les produits afin qu'il choisisse le plus stable. Il faut donc accélérer les vitesses de réaction. On augmente donc la température et on travaille sur des temps longs.

#### Exemple



On donne les pourcentages obtenus en fin de réaction :

T(°C)	-78	-12	0	20	20
Temps (h)	3	4	1,5	1,5	240
Prod. Cin (%)	91	69	62	44	13
Prod. TD (%)	19	31	38	56	87

☞ Pour s'entraîner: Exercices 1,2 et 3

## IV Accélérer une réaction : la catalyse

### IV.1 Définition et généralités

#### Définition: Catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse de réaction dans le milieu réactionnel où il est introduit. Il est consommé puis régénéré et n'apparaît pas dans l'équation de réaction.

#### Remarque

Un catalyseur ne peut pas aller contre la thermodynamique. Il ne fait que rendre cinétiquement possibles des réactions trop lentes. Le catalyseur augmente les vitesses de réactions et accélère donc aussi bien la transformation directe que la transformation inverse sans modifier l'état d'équilibre. Un catalyseur ne modifie jamais les états d'énergie des réactifs ou des produits. Autrement dit, il ne modifie pas la thermodynamique.

#### Définition: Sélectivité

Un catalyseur peut orienter une transformation et en favoriser l'obtention d'un produit par rapport à d'autres : on dit alors qu'il est sélectif.

#### Remarque

Il existe également des inhibiteurs qui ralentissent la vitesse de la réaction de manière analogue à la catalyse.

### IV.2 Les modes de catalyse

#### a) La catalyse homogène

##### Définition: Catalyse homogène

Dans le cadre d'une catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase physique.

L'avantage de ce type de catalyse est que toutes les molécules de catalyseurs sont disponibles, mais il est difficilement recyclable et la séparation peut-être difficile.

##### Exemple

Il est très courant d'avoir affaire à ce genre de catalyse comme par exemple avec espèces acides ou basiques. C'est le cas de l'estérification qui sera revu par la suite.

#### b) La catalyse hétérogène

##### Définition: Catalyse hétérogène

Dans le cadre de la catalyse hétérogène, le catalyseur et les réactifs appartiennent à des phases physiques différentes.

En général, on utilise un catalyseur solide. L'avantage est que le catalyseur est recyclable et peut donc se réutiliser, l'inconvénient est que seul la surface du catalyseur est disponible.

##### Exemple

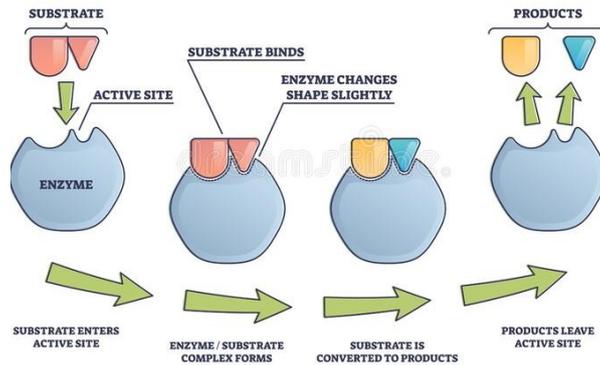
On peut citer les pots catalytiques de voitures. Ceux-ci présentent à la surface des métaux qui permettent l'oxydation des gaz d'échappement afin de les rendre moins nocifs.

### c) La catalyse enzymatique

#### Définition: Catalyse enzymatique

Dans le cadre de la catalyse enzymatique, le catalyseur est une enzyme.

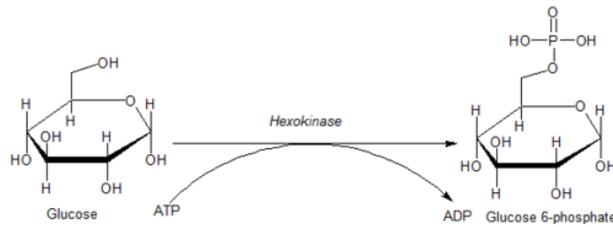
Les enzymes permettent d'avoir des transformations avec des vitesses très élevées d'une part et avec des spécificités plus élevées que les catalyseurs chimiques d'autre part. Cependant, ces catalyseurs sont très sensibles au milieu réactionnel (pH, solvant, température) et demandent des purifications conséquentes. Plus précisément, les enzymes sont des protéines dont la géométrie est nécessaire à la fonctionnalité. En particulier, les enzymes possèdent un site actif qui permet à un substrat précis de venir interagir avant de subir la réaction enzymatique. On parle de modèle clé-serrure :



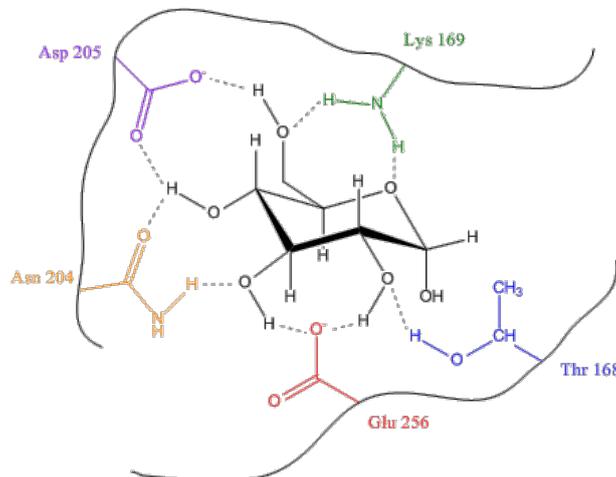
Les liens au sein du site actif sont assurés par des interactions intermoléculaires comme les liaisons H ou les forces de Van der Waals.

#### Exemple

L'hexokinase est une enzyme que l'on retrouve dans les mitochondries et utiles pour la respiration. Elle est nécessaire pour ajouter un groupe phosphate sur le glucose :



Cela fonctionne car le glucose est reconnu par le site actif de l'enzyme à travers les interactions intermoléculaires suivantes :



Les acides aminés liés à la protéines ne sont pas forcément voisins dans la chaîne mais la géométrie de l'enzyme les a placés idéalement pour accueillir le substrat. C'est pourquoi une enzyme est absolument tributaire de sa géométrie.

### Propriété

Une enzyme est spécifique d'un substrat précis et forme un produit associé précis.

## IV.3 Aspects énergétiques de la catalyse

La présence d'un catalyseur accélère la réaction, c'est-à-dire qu'il augmente la constante de vitesse. Or grâce à la loi d'Arrhénius on connaît une expression de la constante de vitesse. Le catalyseur va en fait stabiliser l'état de transition et donc diminuer l'énergie d'activation. D'une manière plus générale, tout ce qui stabilise l'état de transition aura tendance à accélérer la réaction.

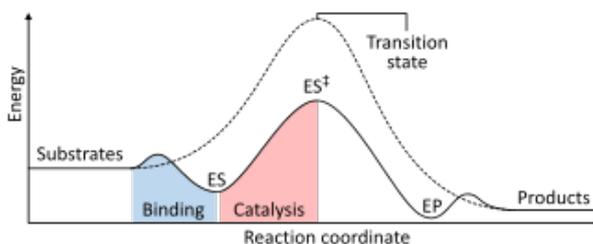


Diagramme d'énergie en absence et en présence d'un catalyseur, ici une enzyme. On note que les énergies des produits et des réactifs ne sont pas modifiées.