

Chapitre 2 : Mécanismes de réaction

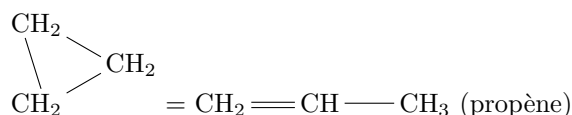
I Réactions élémentaires

A) Définition

Réaction élémentaire réaction directe conduisant des réactifs aux produits sans formation d'intermédiaires réactionnaires (espèces produites en quantité décelable mais n'apparaissant pas dans l'équation bilan).

Molécularité nombre de particules (atomes, ions, molécules...) réagissant dans le processus élémentaire.

- Réaction unimoléculaire : molécularité = 1.
Exemple (isomérisation du cyclopropane) :

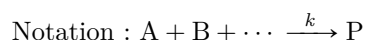


- Réaction bimoléculaire : molécularité = 2. (plus fréquentes)
Substitution nucléophile de 2^{ème} espèce
 $\text{CH}_3 - \text{Br} + \text{HO}^- = \text{CH}_3 - \text{OH} + \text{Br}^-$
- Réaction trimoléculaire : molécularité = 3
 $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet = \text{Cl}_2^\bullet \longrightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$ (deuxième réaction très rapide, car trop d'énergie)
(Cl^\bullet : atome de Chlore = radical libre très réactif)
 $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}^\bullet$ (M : particule quelconque)

B) Propriétés

1) Règle de VAN'T HOFF

Les réactions élémentaires sont des réactions simples : ce sont des réactions avec ordre, dont les ordres partiels des réactifs sont les coefficients stoechiométriques, ceux des produits sont nuls et l'ordre global est la molécularité



2) Loi d'Arrhenius

Toutes les réactions élémentaires suivent la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A \times e^{-E_a/RT} \quad (2.1)$$

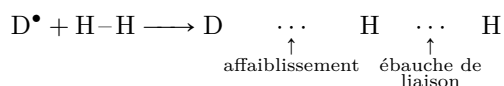
3) Diagramme d'énergie potentielle

Réaction thermodynamiquement favorable (état final plus stable que l'état initial), mais non spontanée.

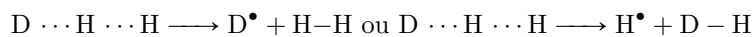
Exemple :

Réaction entre D^\bullet et $H-H$.

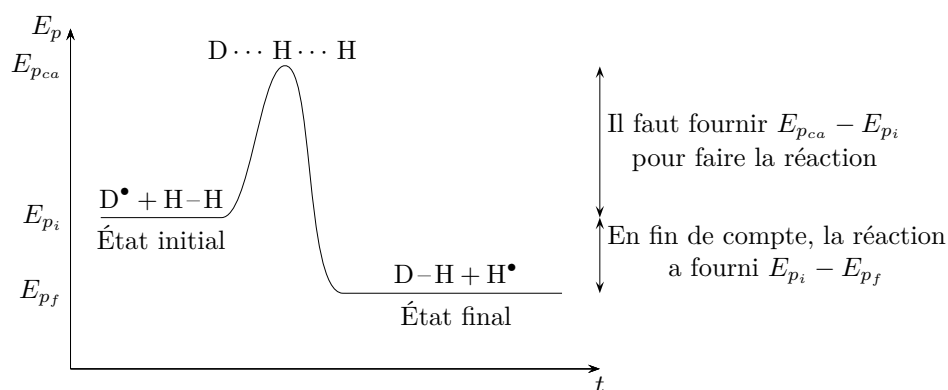
Mécanisme microscopique :



Très instable : complexe activé. Durée de vie très courte (10^{-6} s)



L'état final est plus stable que l'état initial :



$E_{pca} - E_{pi} = E_a$: Énergie d'activation intervenant dans la loi d'Arrhenius.

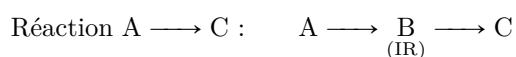
II Réactions indirectes

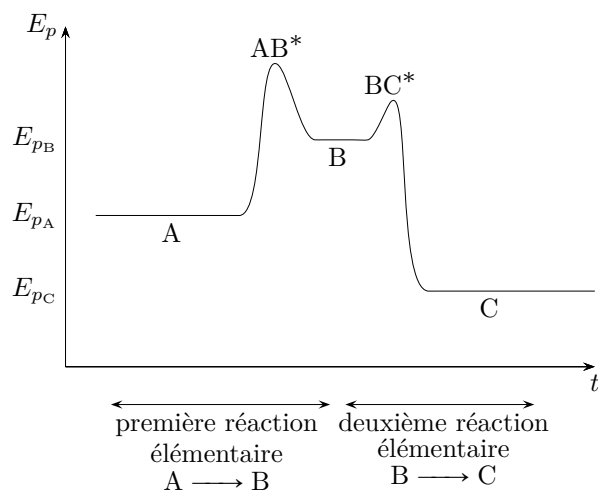
A) Définition – intermédiaire réactionnel

Réaction non élémentaire qui produit des espèces décelables, les intermédiaires réactionnels (IR), qui disparaissent une fois la réaction terminée.

Conséquence : $\xi(t)$ ou v ne sont pas définis pour une réaction indirecte.

Diagramme d'énergie potentielle caractéristique :





E_{pB} est un minimum local de l'énergie potentielle \rightarrow stabilité relative \rightarrow détectable.

$$[B]_t \neq 0 \quad (2.2)$$

B) Étude cinétique de $A \longrightarrow B \longrightarrow C$

Réaction $A \longrightarrow C$:

Mécanisme $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Conditions initiales $[A]_0, [B]_0 = [C]_0 = 0$

- $v_1 = k_1 [A]$

$$v_A^f = \frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1 [A] \quad (2.3)$$

Donc $[A] = C \times e^{-k_1 \times t} = [A]_0 e^{-k_1 \times t}$

- $v_B^f = \frac{d[B]}{dt} = +v_1 + (-v_2) = k_1 [A] - k_2 [B]$

Donc $\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 \times t}$

Solution générale de l'équation homogène :

$$[B] = \alpha \times e^{-k_2 \times t} \quad (2.4)$$

Solution particulière de la forme $\beta \times e^{-k_1 \times t}$

$$\begin{aligned} \implies -\beta \times k_1 \times e^{-k_1 t} + k_2 \times \beta \times e^{-k_1 t} &= k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \\ -\beta \times k_1 + k_2 \times \beta &= k_1 [A]_0 \\ \beta &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Donc

$$[B] = \alpha \times e^{-k_2 \times t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 \times t} \quad (2.6)$$

et

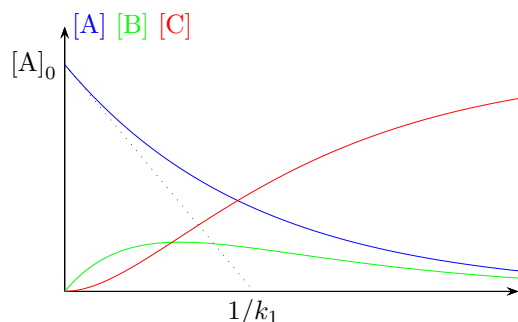
$$[B]_0 = 0 = \alpha + \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \quad (2.7)$$

donc

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.8)$$

- $[A] + [B] + [C] = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A]_0$ Donc

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] = [A]_0 \left(1 - e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right) = [A]_0 \left(1 + \frac{(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})}{k_2 - k_1} \right) \quad (2.9)$$

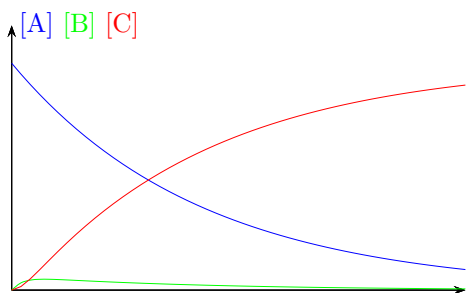


$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (2.10)$$

Au début, $\frac{d[B]}{dt} \approx k_1 [A]$ car $[B]_0 = 0$

Donc $[B]$ augmente jusqu'à ce que $k_1 [A] = k_2 [B]$

Cas particulier où $k_2 \gg k_1$



Par le calcul :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 \times t} \quad ; \quad \frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1 [A]_0 e^{-k_1 \times t} \quad (2.11)$$

À un instant t tel que $k_2 t \gg 1$, $k_2 t \gg k_1$ et $e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t}$

Donc

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \approx \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A] \approx \frac{k_1}{k_2} [A] \ll [A] \quad (2.12)$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] \approx [A]_0 - [A] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 \times t}) \quad (2.13)$$

$$\frac{d[C]}{dt} \approx [A]_0 k_1 e^{-k_1 \times t} \approx v_1 \quad (2.14)$$

Donc la réaction correspond à $A \xrightarrow{k_1} C$. La réaction $A \longrightarrow B$ est la réaction cinétiquement limitante du mécanisme complexe.

Cas $k_1 \gg k_2$

À $t \gg k_1^{-1}$, ($k_1 t \gg 1$)

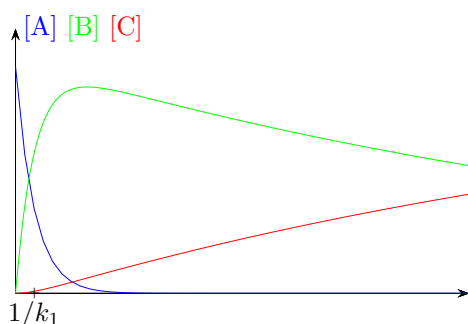
$$e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t} \quad (2.15)$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \approx [A]_0 e^{-k_2 t} \quad (2.16)$$

$$v_B^d = -\frac{d[B]}{dt} = k_2 [A]_0 e^{-k_2 t} = k_2 [B] = v_2 \quad (2.17)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})}{k_2 - k_1} \right) \approx [A]_0 (1 - e^{-k_2 t}) \approx [A]_0 - [B] \quad (2.18)$$

$$v_C^f = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -v_B^f = v_2 \quad (2.19)$$



Donc la réaction correspond à $B \xrightarrow{k_2} C$. La réaction $B \longrightarrow C$ est la réaction cinétiquement limitante du mécanisme complexe

C) Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

L'approximation de l'état quasi-stationnaire est applicable aux intermédiaires très réactifs (concentrations faibles)

Exemples carboanions, radicaux libres, carbocations (chaîne carbonée⁺)

On considère la réaction $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ avec B très réactif ($k_2 \gg k_1$)

$$v_B^f = \frac{d[B]}{dt} = \underbrace{k_1 [A]}_{v_{B,1}^f} - \underbrace{k_2 [B]}_{v_{B,2}^d} \quad (2.20)$$

On a vu que $[B] \approx \frac{k_1}{k_2} [A]$

$$\text{Donc } \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[A]}{dt} = -v_1 \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1}{k_2} \times (-v_{B,1}^f)$$

$$\text{Donc } \frac{k_1}{k_2} \times (-v_{B,1}^f) = v_{B,1}^f - v_{B,2}^d \implies v_{B,1}^f \underbrace{\left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right)}_{=1} = v_{B,2}^d \implies v_{B,1}^f \approx v_{B,2}^d$$

Généralisation Pour un intermédiaire réactionnel très réactif,

$$v_{\text{ensemble des réactions qui le produisent}}^{IR,} \approx v_{\text{ensemble des réactions qui le consomment}}^{IR,} \quad (2.21)$$

Traduction mathématique de l'approximation de l'état quasi-stationnaire

$$v_{IR}^f = \frac{d[IR]}{dt} = v_{\text{ensemble des réactions qui le produisent}}^{IR,} - v_{\text{ensemble des réactions qui le consomment}}^{IR,} \approx 0 \quad (2.22)$$

Attention, on ne peut pas écrire pour autant $[IR] = \text{cte}$

III Réactions composées

Ce sont des réactions composées de plusieurs réactions élémentaires s'effectuant successivement ou simultanément. On distingue deux types de réaction : les réactions par stade, et les réactions en chaîne.

A) Réactions par stades (en séquence ouverte)

Ce sont des réactions successives, non régénératrices des intermédiaires réactionnels.

Exemple Substitution nucléophile de 1^{ère} espèce (SN1)



Mécanisme



$$v_{\text{R-OH}}^f = \frac{d[\text{R-OH}]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{R}^+] [\text{HO}^-] \quad (2.23)$$

R^+ est un intermédiaire réactionnel très réactif. On peut donc appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

$$\frac{d[\text{R}^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 \quad (2.24)$$

$$k_1 [\text{R-Cl}] - k_{-1} [\text{R}^+] [\text{Cl}^-] - k_2 [\text{R}^+] [\text{HO}^-] = 0 \quad (2.25)$$

$$[\text{R}^+] = \frac{k_1 [\text{R-Cl}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{HO}^-]} \quad (2.26)$$

Donc

$$v_{\text{R-OH}}^f = k_2 [\text{R}^+] [\text{HO}^-] = \frac{k_2 k_1 [\text{R-Cl}] [\text{HO}^-]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{HO}^-]} = \frac{k_1 [\text{R-Cl}]}{1 + \frac{k_{-1} [\text{Cl}^-]}{k_2 [\text{HO}^-]}} \quad (2.27)$$

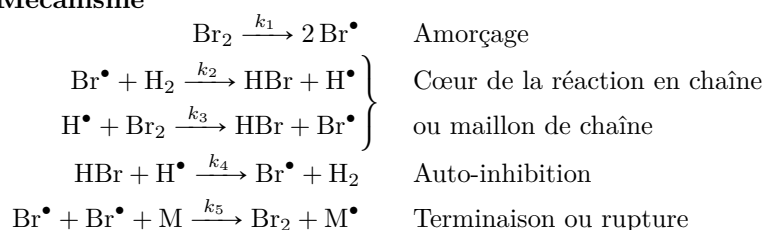
C'est donc une réaction sans ordre, mais d'ordre initial 1 : à $t = 0$, $v_{\text{R-OH}}^f = k_1 [\text{R-Cl}]$.

B) Réactions en chaîne (en séquence fermée)

Définition dans ce type de réaction, les intermédiaires peuvent être régénérés. On obtient alors un processus cyclique

Exemple $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ (sous l'effet d'un rayonnement UV)

Mécanisme



1^{ère} phase création des intermédiaires réactionnels réactifs (initialisation)

Étape limitée ou non dans le temps

2^{ème} phase Les IR sont consommés et régénérés (maillon de chaîne)

On définit F : facteur de multiplication. Le nombre d'intermédiaires réactionnels est multiplié par F à l'issue de chaque maillon de chaîne (ici, $F = 1$). Après n maillons de chaîne, le nombre d'intermédiaires réactionnels est multiplié par F^n .

- Si $F \leq 1$, la réaction est contrôlée (ou critique si égalité)
- Si $F > 1$, la réaction est explosive

3^{ème} phase (auto inhibition)

4^{ème} phase (phase de rupture) : consommation des IR. L'efficacité de cette étape est liée au nombre moyen de maillons de chaîne (=longueur de chaîne)

$$v_{[\text{HBr}]}^f = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 \quad (2.28)$$

H^\bullet , Br^\bullet étant très réactifs, on applique l'AEQS :

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0 \quad (2.29)$$

$$\frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - \underbrace{v_2 + v_3 + v_4}_{=0} - 2v_5 = 0 \quad (2.30)$$

Donc

$$v_1 = v_5 \iff k_1 [\text{Br}_2] = k_5 [\text{Br}^\bullet]^2 [\text{M}] \iff [\text{Br}^\bullet] = \left(\frac{k_1 [\text{Br}_2]}{k_5 [\text{M}]} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

On a :

$$v_2 - v_3 - v_4 = k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{HBr}] = 0 \quad (2.32)$$

Donc

$$[\text{H}^\bullet] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1 [\text{Br}_2]}{k_5 [\text{M}]} \right)^{1/2} [\text{H}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (2.33)$$

Donc

$$v_{\text{HBr}}^f = v_2 + v_3 - v_4 = 2v_3 = 2k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2] = \frac{2k_3 k_2 [\text{H}_2] [\text{Br}_2] \left(\frac{k_1 [\text{Br}_2]}{k_5 [\text{M}]} \right)^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (2.34)$$

C'est donc une réaction sans ordre, mais d'ordre initial $1/2_{\text{H}_2} \quad 1/2_{\text{Br}_2}$

$[\text{M}]$ correspond à la concentration totale de tous les réactifs.

$$[\text{M}] = \frac{P}{RT} \text{ (loi de Dalton)}$$