Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence Creative Commons “Attribution – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International”. https://www.immae.eu/cours/

Chapitre 2 : Mécanismes de réaction

I Réactions élémentaires

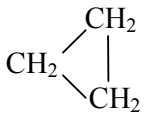
A) Définition

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



$= \quad CH_2{=}CH{-}CH_3$ (propène)

- Réaction bimoléculaire : molécularité = 2. (plus fréquentes)

Substitution nucléophile de 2ème espèce

$CH_3\text{-}Br + HO^- = CH_3\text{-}OH + Br^-$

- Réaction trimoléculaire : molécularité = 3

$Cl^\bullet + Cl^\bullet = Cl_2^* \rightarrow Cl^\bullet + Cl^\bullet$ (2ème réaction très rapide, car trop d’énergie)

($Cl^\bullet$: atome de Chlore = radical libre très réactif)

$Cl^\bullet + Cl^\bullet + M = Cl_2 + M^*$ (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

Notation : $A + B + ... \xrightarrow{k} P$

2) Loi d’Arrhenius

Toutes les réactions élémentaires suivent la loi d’Arrhenius :

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

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 :

$D^{\bullet} + H{-}H \rightarrow D \cdots H \cdots H$

↑ ↑_affaiblissement

ébauche

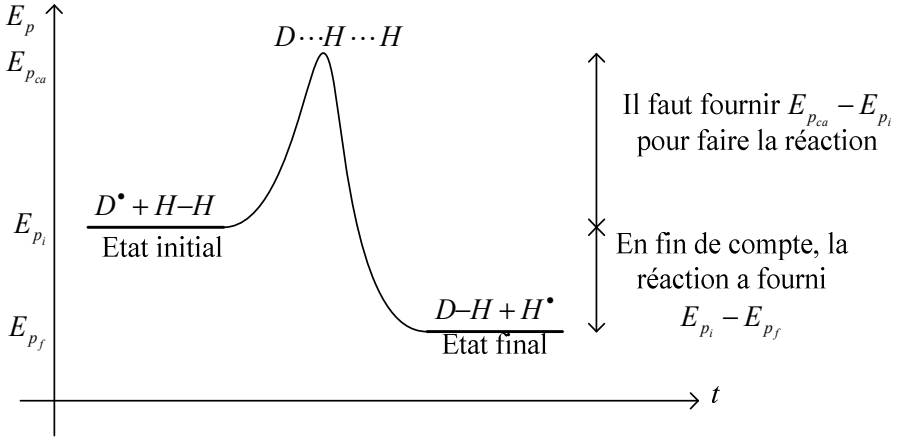
de liaison

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

$D \cdots H \cdots H \rightarrow D^{\bullet} + H{-}H$

ou $\rightarrow H^{\bullet} + D{-}H$

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



$E_{p_{ca}} - E_{p_i} = E_a$: Énergie d'activation intervenant dans la loi d'Arrhenius.

II Réactions indirectes

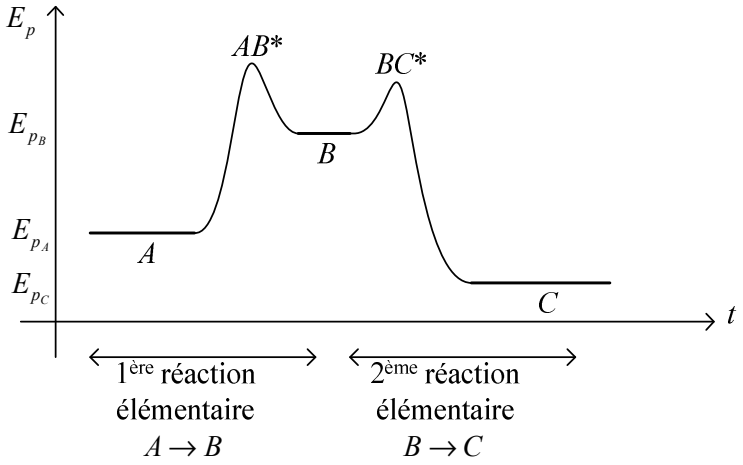
A) Définition – intermédiaire réactionnel

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 :

Réaction $A \rightarrow C : A \rightarrow \underset{(IR)}{B} \rightarrow C$



E_{p_B} est un minimum local de l'énergie potentielle➔ stabilité relative➔ détectable.
$[B]_t \neq 0$

B) Etude cinétique de $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Réaction $A \rightarrow C$:
Mécanisme $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Conditions initiales $[A]_0 ; [B]_0 = [C]_0 = 0$

- $v_1 = k_1[A]$

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

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 :
$[B] = \alpha \times e^{-k_2 \times t}$

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

$$\Rightarrow -\beta \times k_1 \times e^{-k_1 t} + k_2 \times \beta \times e^{-k_1 t} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$-\beta \times k_1 + k_2 \times \beta = k_1[A]_0$$

$$\beta = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0$$

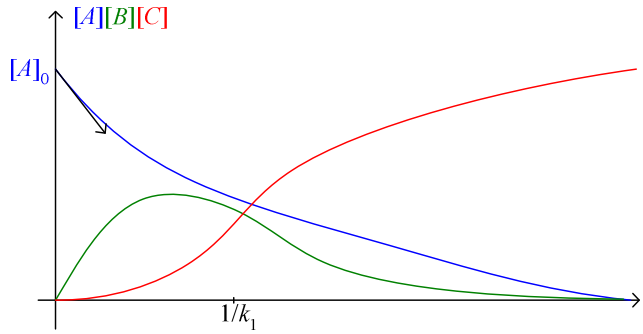
Donc $[B] = \alpha \times e^{-k_2 \times t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0 e^{-k_1 \times t}$

$$[B]_0 = 0 = \alpha + \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} \Rightarrow [B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

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

Donc

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

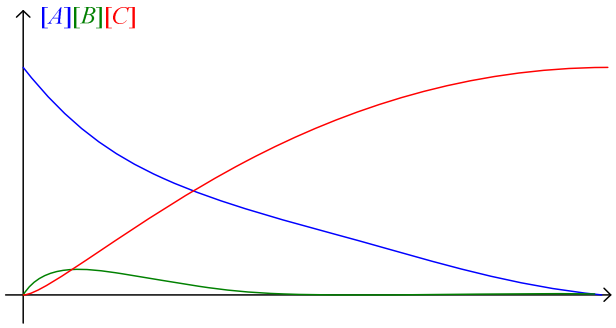


$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

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

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

<u>Cas particulier où $k_2 >> k_1$:</u>



Par le calcul :

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

À un instant t tel que $k_2 t >> 1$, $k_2 t >> k_1 t$ et $\mathrm{e}^{-k_1 t} << \mathrm{e}^{-k_2 t}$

Donc $[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1}\left(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}\right) \approx \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1}\mathrm{e}^{-k_2 t} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A] \approx \frac{k_1}{k_2}[A] << [A]$

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

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

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

<u>Cas $k_1 >> k_2$:</u>

A $t >> k_1^{-1}$ $(k_1 t >> 1)$

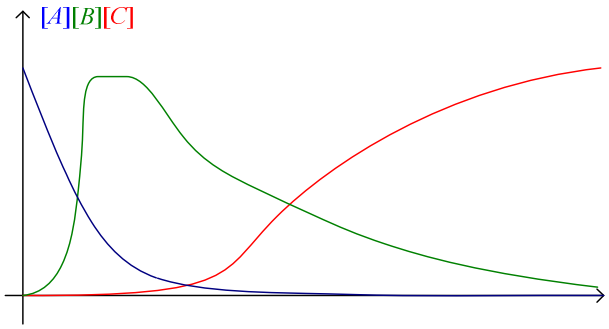
$\mathrm{e}^{-k_1 t} << \mathrm{e}^{-k_2 t}$

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

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

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

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



Donc la réaction correspond à $B \xrightarrow{k_2} C$. La réaction $B \rightarrow C$ 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 ($k_2 >> k_1$)

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

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

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

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

Généralisation :

Pour un intermédiaire réactionnel très réactif, $v_{IR,\text{ ensemble des réactions qui le produisent}}^f \approx v_{IR,\text{ ensemble des réactions qui le consomment}}^d$

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

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

Attention, on ne peut pas écrire pour autant que $[IR] = cte$

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 1ère espèce (SN1)

$$R-Cl + HO^- = R-OH + Cl^-$$

Mécanisme :

$R-Cl \xrightarrow{k_1} R^+ + Cl^-$ (R^+ : carbocation)

$R^+ + HO^- \xrightarrow{k_2} R-OH$ ou $R^+ + Cl^- \xrightarrow{k_{-1}} R-Cl$

$$v^f_{R-OH} = \frac{d[R-OH]}{dt} = v_2 = k_2[R^+][HO^-]$$

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

$$\frac{d[R^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$$

$$k_1[R-Cl] - k_{-1}[R^+][Cl^-] - k_2[R^+][HO^-] = 0$$

$$[R^+] = \frac{k_1[R-Cl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[HO^-]}$$

Donc $v^f_{R-OH} = k_2[R^+][HO^-] = \dfrac{k_2 k_1[R-Cl][HO^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[HO^-]} = \dfrac{k_1[R-Cl]}{1 + \dfrac{k_{-1}[Cl^-]}{k_2[HO^-]}}$

C'est donc une réaction sans ordre, mais d'ordre initial 1 :

à $t = 0, v^f_{R-OH} = k_1[R-Cl]$.

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 : $H_2 + Br_2 = 2HBr$ (sous l'effet d'un rayonnement UV)

Mécanisme :

$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br^\bullet$ Amorçage

$$\left.\begin{array}{l} Br^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^\bullet \\ H^\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^\bullet \end{array}\right\}$$ Coeur de la réaction en chaîne ou maillon de chaîne

$HBr + H^\bullet \xrightarrow{k_4} Br^\bullet + H_2$ Auto-inhibition

$Br^\bullet + Br^\bullet + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M^*$ Terminaison ou rupture

1ère phase : création des intermédiaires réactionnels réactifs (initialisation)

Etape limitée ou non dans le temps

2ème 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

3ème phase : (auto inhibition)

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

$$v^f_{[\mathrm{HBr}]} = \frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4$$

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

$$\frac{d[\mathrm{H}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

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

Donc $\quad v_1 = v_5 \Leftrightarrow k_1[\mathrm{Br}_2] = k_5[\mathrm{Br}^\bullet]^2[\mathrm{M}]$

$$\Leftrightarrow [\mathrm{Br}^\bullet] = \left(\frac{k_1[\mathrm{Br}_2]}{k_5[\mathrm{M}]}\right)^{1/2}$$

On a $\quad v_2 - v_3 - v_4 = k_2[\mathrm{Br}^\bullet][\mathrm{H}_2] - k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] - k_4[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{HBr}] = 0$

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

Donc $\quad v^f_{\mathrm{HBr}} = v_2 + v_3 - v_4 = 2v_3 = 2k_3[\mathrm{H}^\bullet][\mathrm{Br}_2] = \dfrac{2k_3k_2[\mathrm{H}_2][\mathrm{Br}_2]\left(\dfrac{k_1[\mathrm{Br}_2]}{k_5[\mathrm{M}]}\right)^{1/2}}{k_3[\mathrm{Br}_2] + k_4[\mathrm{HBr}]}$

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

[M] correspond à la concentration totale de tous les réactifs.

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