Cours V : *Cinétique*

Chapitre II : *Loi de vitesse et cinétiques complexes*
Mécanisme réactionnel et catalyse

Plan :

****

III- MECANISME REACTIONNEL 3

1- Mécanismes réactionnels 3
- *a- Définition 3*
- *b- Loi de Van't Hoff 3*
- *c- Processus unimoléculaires et bimoléculaires 3*

2- Intermédiaires de réaction 4
- *a- Définition 4*
- *b- AEQS ou Principe de Bodenstein 4*

3- Exemple de mécanisme réactionnel 4
- *a- Mécanisme par stade ou par transformation successive ou en séquence ouverte 4*
- *b- Mécanismes en chaîne ou en boucle ou en séquence fermée 9*

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

Chapitre II : *Loi de vitesse et cinétiques complexes Mécanisme réactionnel et catalyse*

Le but de ce paragraphe est :

- d'aborder la notion de ***mécanisme réactionnel***, suite de ***transformations ou actes élémentaires ayant lieu à l'échelle de la transformation moléculaire*** expliquant le déroulement de la transformation chimique ;
- de montrer qu'il est possible de retrouver la loi expérimentale de vitesse à partir de ce mécanisme réactionnel en appliquant l'***AEQS*** (***Approximation des Etats Quasi-Stationnaires***) ou ***Principe de Bodenstein*** aux ***intermédiaires de réaction***, espèces formées lentement et consommées rapidement, qui n'apparaissent dans le milieu que tant que la réaction a lieu.

Un ***mécanisme réactionnel*** permet de comprendre le déroulement d'une réaction à l'échelle de la ***transformation moléculaire***. . Au cours de ces actes élémentaires, il y a rupture et formation des liaisons qui conduisent à la transformation des réactifs en produits d'une réaction.

Un ***mécanisme réactionnel*** permet d'interpréter par ailleurs tous les ***résultats expérimentaux observés***, y compris la loi de vitesse. Un ***mécanisme réactionnel***, rendant compte du déroulement de la réaction chimique à l'échelle de la transformation moléculaire, fait apparaître dans son écriture des ***intermédiaires de réaction*** :

atomes, radicaux (carboradicaux) ou ions (carbocations ou carbanions)

Un ***mécanisme réactionnel*** permet alors de prévoir la réactivité des molécules notamment en chimie organique. Un certain nombre de ***mécanismes réactionnels*** de réaction sont à connaître en chimie organique.

Les ***intermédiaires de réaction*** apparaissent dans le milieu réactionnel uniquement tant que la réaction a lieu. Ils sont formés au cours d'étapes ***lentes***, consommés au cours d'étapes ***rapides***. L'application de l'***AEQS*** ou ***Approximation des états quasi-stationnaires*** ou ***Principe de Bodenstein*** à ces intermédiaires de réaction permet alors d'établir :

- des relations entre les vitesses d'actes élémentaires ;
- d'exprimer la vitesse de la transformation chimique à partir de quelques vitesse d'actes élémentaires ;
- d'exprimer la concentration en intermédiaires de réaction en fonction de celles des réactifs, produits ou catalyseur
- et de retrouver la ***loi de vitesse établie expérimentalement***.

Des réactions dites « ***concertées*** » ne font pas apparaître d'intermédiaires de réaction. Les réactifs sont alors directement transformés en produits. L'équation-bilan de la transformation chimique rend alors compte du déroulement de la réaction dite « ***concertée*** » à l'échelle moléculaire. Il s'agit par exemple :

- de la réaction de ***substitution nucléophile bimoléculaire*** en compétition avec la réaction d'***élimination bimoléculaire*** (cf. Cours Sup PCSI, Réactivité des halogénoalcanes et des alcools)
- ou de la réaction de ***cycloaddition de Diels et Alder*** (cf. Cours Spé PC, Réactivité des alcènes et théorie de Hückel).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

III- Mécanisme réactionnel

1- Mécanismes réactionnels

a- Définition

Un ***mécanisme réactionnel*** est une suite de ***processus*** (ou ***actes***) ***élémentaires*** qui ont lieu à l'échelle de la transformation moléculaire. Au cours d'un acte élémentaire, il y a un minimum de ***modification structure*** c'est-à-dire un ***minimum de rupture/formation*** de liaisons. Ces ***actes élémentaires*** démarrent avec les réactifs et mènent aux produits d'une réaction chimique.

b- Loi de Van't Hoff

L'ordre d'un processus élémentaire est égal à la molécularité, c'est-à-dire au nombre de molécules réactionnelles entrant en jeu dans le processus élémentaire. Ce résultat est démontré dans la ***théorie des collisions*** (hors programme).

c- Processus unimoléculaires et bimoléculaires

On rencontre également des ***processus unimoléculaire***. L'ordre d'un processus unimoléculaire est donc de 1 :

$$R_1 \rightarrow P_1 + P_2$$

$$v = k \cdot [R_1]$$

Les processus les plus fréquents sont les ***processus bimoléculaires*** (choc entre deux réactifs dans la théorie des collisions). L'ordre d'un processus bimoléculaire est donc de 2, ordre de 1 par rapport à chacune des molécules réactionnelles :

$$R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$$

$$v = k \cdot [R_1] \cdot [R_2]$$

Remarque :

Il est possible que les deux molécules réactionnelles soit identiques, l'ordre restant égal à 2 :

$$2R_1 \rightarrow P_1 + P_2$$

$$v = k \cdot [R_1]^2$$

Les ***processus trimoléculaires*** sont rares car la probabilité de rencontre de 3 molécules simultanément est très faible.

Remarque :

Pour interpréter dans le cadre de la théorie des collisions le déroulement d'un ***processus unimoléculaire***, on considère qu'un ***partenaire de chocs*** **M*** (réactifs, produits, solvant ou paroi du réacteur) entre en collision avec la molécule réactionnelle intervenant dans le processus unimoléculaire. Au cours du choc, cette dernière est transformée alors que le ***partenaire de chocs*** **M*** a simplement cédé une partie de son énergie.

Le ***partenaire de chocs*** **M*** est donc chimiquement retrouvé inchangé à la suite de ce processus. L'ordre du processus est alors de 2, ordre de 1 par rapport à chacune des molécules réactionnelles :

$$R_1 + M^* \rightarrow P_1 + M$$

$$v = k \cdot [R_1] \cdot [M^*]$$

Un ***partenaire de chocs*** **M*** n'est pas un ***catalyseur*** ! Le ***catalyseur*** n'apparaît dans l'équation de la transformation chimique. Le ***catalyseur*** accélère les réactions aussi bien dans le sens direct

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

qu'indirect lorsqu'elles sont renversables. Le ***catalyseur*** apparaît dans l'écriture du ***mécanisme réactionnel*** où il doit être régénéré.

Remarque :
L'équation-bilan est rarement un processus élémentaire sauf dans le cas des réactions dites ***concertées***. Les liaisons se rompent et se forment alors simultanément. Il n'y a pas de formation d'intermédiaire de réaction.
C'est par exemple le cas :

- de la réaction de ***substitution nucléophile bimoléculaire*** en compétition avec la réaction d'***élimination bimoléculaire*** (cf. Cours Sup PCSI, Réactivité des halogénoalcanes et des alcools)
- ou de la réaction de ***cycloaddition de Diels et Alder*** (cf. Cours Spé PC, Réactivité des alcènes et théorie de Hückel).

2- Intermédiaires de réaction

a- Définition

Un ***intermédiaire de réaction*** est une espèce chimique :

- qui n'interviennent pas dans les équations-bilans de transformation chimique ;
- dont la réactivité est très grande c'est-à-dire la somme des vitesses de formation de l'intermédiaire de réaction est égale à la somme des vitesses de consommation ;
- formée au cours d'étapes ***lentes*** et consommée au cours d'étapes ***rapides***.

Un ***intermédiaire de réaction*** peut être :

- un ***atom***e ;
- un ***radical*** (molécule avec un nombre impair d'électrons de valence)tel qu'un carboradical (molécule organique où un carbone porte un électron célibataire) ;
- un ***ion***
  - tel qu'un ***carbocation*** : cation moléculaire organique présentant une charge positive sur un atome de carbone) ;
  - ou tel qu'un ***carbanion*** : anion moléculaire organique présentant une charge négative sur un atome de carbone.

b- AEQS ou Principe de Bodenstein

L'A.E.Q.S ou ***Approximation des états quasi-stationnaires*** ou ***Principe de Bodenstein*** est appliquée aux ***intermédiaires de réaction*** formés au cours d'***actes élémentaires lents*** et consommés au cours d'***actes élémentaires rapides*** :

- la concentration en intermédiaires de réaction est ***négligeable*** devant celles des réactifs/produits ;
- leur vitesse globale de formation est ***négligeable*** à partir d'un certain temps, appelé temps d'induction (proche de l'instant initial, où il y a apparition de ces espèces).

Ce résultat a été établi dans le paragraphe de cours précédant dans le cadre de l'étude des ***réactions successives***.

3- Exemple de mécanisme réactionnel

On distingue deux grands types de mécanisme :

- les ***mécanismes par stades*** (fréquent en chimie organique)
- et les ***mécanismes en chaîne***.

a- Mécanisme par stade ou par transformation successive ou en séquence ouverte

i- Définition

Un mécanisme réactionnel ***par stades ou par transformations successives*** est :

- une ***suite*** de processus élémentaires, ***renversables ou non***,
- au cours desquels des ***intermédiaires de réaction*** sont formés lentement à partir des réactifs,

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.