

Cours V : Cinétique

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

Plan:

Ш	- MECANISME REACTIONNEL	3
1-	Mécanismes réactionnels	
	a- Définition	
	b- Loi de Van't Hoff	3
	c- Processus unimoléculaires et bimoléculaires	3
2-	Intermédiaires de réaction	·•• ²
	b- AEQS ou Principe de Bodenstein	4
3-	Exemple de mécanisme réactionnel	4
	o naceumomes en enume ou en oouere ou en sequence jermeen	•• /



Cours V : Cinétique

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).

Page 2 Claude Anies © EduKlub S.A



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.

<u>Remarque :</u>

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 :

$$R_1 + \mathbf{M}^* \to P_1 + \mathbf{M}$$
$$\mathbf{v} = \mathbf{k} \cdot [R_1] \cdot [\mathbf{M}^*]$$

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



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 atome ;
- 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,

Page 4 Claude Anies © EduKlub S.A

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.