

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

Plan :

III- MECANISME REACTIONNEL3

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

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 vitesses 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 halogénoalcane et des alcools)
- ou de la réaction de **cycloaddition de Diels et Alder** (cf. Cours Spé PC, Réactivité des alcènes et théorie de Hückel).

III- Mécanisme réactionnel

1- Mécanismes réactionnels

a- Définition

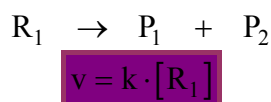
Un **mécanisme réactionnel** est une suite de **processus** (ou **actes**) **élémentaires** qui ont lieu à l'échelle de la transformation moléculaire. Au cours d'un acte élémentaire, il y a un minimum de **modification structure** c'est-à-dire un **minimum de rupture/formation** de liaisons. Ces **actes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

b- Loi de Van't Hoff

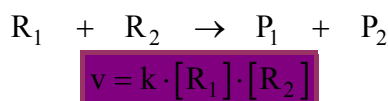
L'ordre d'un **processus élémentaire** est égal à la **molécularité**, c'est-à-dire au nombre de molécules réactionnelles entrant en jeu dans le processus élémentaire. Ce résultat est démontré dans la **théorie des collisions** (hors programme).

c- Processus unimoléculaires et bimoléculaires

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

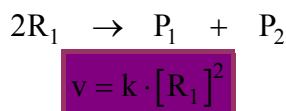


Les processus les plus fréquents sont les **processus bimoléculaires** (choc entre deux réactifs dans la théorie des collisions). L'ordre d'un processus bimoléculaire est donc de 2, ordre de 1 par rapport à chacune des molécules réactionnelles :



Remarque :

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

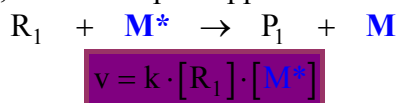


Les **processus trimoléculaires** sont rares car la probabilité de rencontre de 3 molécules simultanément est très faible.

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 :



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 halogénoalcane 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'intervient 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- AEOS 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,