

# MECANISMES REACTIONNELS

L'équation bilan associée à une réaction n'est qu'une **description macroscopique de la réaction**. L'étude du **mécanisme réactionnel** a pour objet l'analyse du déroulement de la réaction à **l'échelle microscopique (ou moléculaire)**.

## I. ACTES ELEMENTAIRES

### 1) Définition

Un acte (ou processus) élémentaire est une réaction se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape (collision entre entités - molécules ou ions - de réactifs).

La molécularité d'un acte élémentaire représente le nombre d'entités (molécules ou ions) participant, en tant que réactifs, à cet acte.

### 2) Propriétés

Pour un acte élémentaire les aspects microscopiques et macroscopiques sont confondus.

- Les **coefficients stœchiométriques** de l'équation associée à un acte élémentaire traduisant sa **molécularité**, sont toujours des **nombre entiers**.
- Dans un acte élémentaire, il ne se produit que des processus simples (modification structurale faible) : création ou rupture d'une liaison, rupture d'une liaison puis création d'une autre liaison.

**La molécularité d'un acte élémentaire est toujours faible.**

- Processus monomoléculaire :  $A \rightarrow B (+ C)$       *exemple* :  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$
- Processus bimoléculaire :  $A + B \rightarrow C (+ D)$       *exemple* :  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$
- Processus trimoléculaire : beaucoup plus rare      *exemple* :  $\text{Cl}^* + \text{Cl}^* + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}^*$

(M est un partenaire de choc - molécule de la paroi par exemple - dont le rôle est d'absorber l'énergie libérée par la formation de la liaison. L'astérisque \* signale un excès d'énergie).

- Une réaction élémentaire suit la **loi de Van't Hoff** : **Chaque ordre partiel est égal au coefficient stœchiométrique du réactif correspondant**. L'ordre global est donc égal à la molécularité.

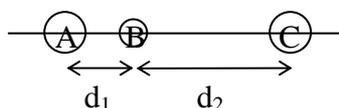
Par exemple, pour l'acte  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$  :  $v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}^+]$

*Remarque* : la réciproque est fautive. Une réaction n'est pas obligatoirement élémentaire si elle suit la loi de Van't Hoff.

### 3) Aspect énergétique - Etat de transition

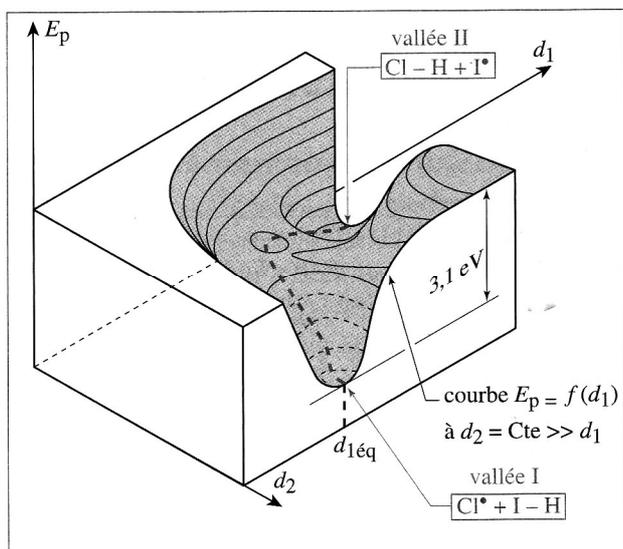
Considérons par exemple un acte élémentaire bimoléculaire :  $A - B + C \rightarrow A + B - C$

L'énergie potentielle du système constitué des 3 atomes A, B et C ne dépend que de leur position relative. Pour simplifier le problème, nous supposons que la collision est frontale, c'est-à-dire que l'état du système ne dépend que des 2 paramètres  $d_1$  et  $d_2$ .



Avant la réaction (collision) la molécule A-B existe, la distance  $d_1$  est la longueur de liaison A-B (qqs 100 pm) alors que  $d_2$  est grand devant  $d_1$ . Après réaction, la molécule B-C est formée :  $d_2$  est la longueur de liaison B-C et  $d_1$  est grand devant  $d_2$ . Au moment du choc, les distances  $d_1$  et  $d_2$  sont du même ordre de grandeur.

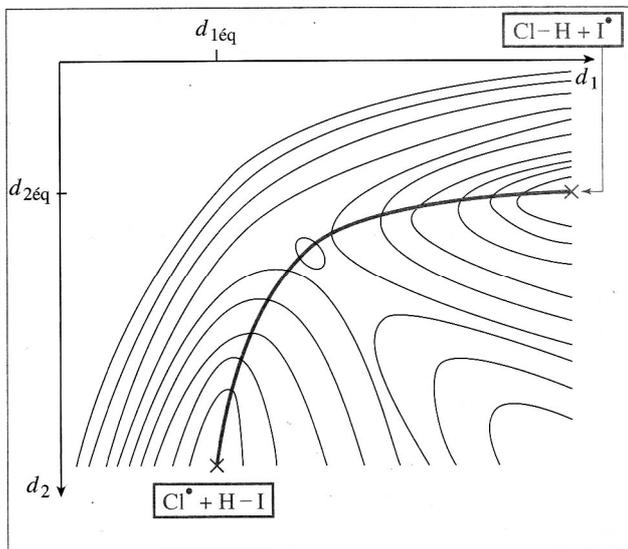
Les variations de l'énergie potentielle du système  $E_p(d_1, d_2)$  peuvent être représentées par une surface appelée **surface de réaction** dont l'allure, quelle que soit la nature des entités A, B et C, est représentée ci-dessous.



**Doc. 6.** Aspect de la surface  $E_p = f(d_1, d_2)$ .

Pour  $d_2 = cte \gg d_1$ , la courbe  $E_p = f(d_1)$  est pratiquement identique à celle d'une molécule de HI isolée.

La représentation et la manipulation de surfaces ne sont pas très commodes mais, comme le font les cartes d'état-major pour le relief, il est possible de donner une représentation plane de cette surface en utilisant les courbes de niveau : on obtient ainsi une carte de réaction.



**Doc. 7.** Courbes de niveau de la surface  $E_p = f(d_1, d_2)$ .

Comme sur une carte d'état-major, les zones où les lignes de niveau sont très proches les unes des autres sont celles où le relief est très escarpé. Celles où les courbes de niveau sont très espacées les unes des autres sont des plateaux ou des fonds de vallée.

Quel que soit le « chemin » suivi pour passer de l'état initial (A-B + C) à l'état final (B-C + A), l'énergie potentielle commence par augmenter : le système doit franchir une barrière de potentiel au cours du processus élémentaire.

Le « chemin » le plus emprunté est celui indiqué en pointillé, c'est-à-dire celui correspondant à la **barrière d'énergie potentielle la plus basse, appelée énergie potentielle d'activation ( $E_{pa}$ )**. Ce chemin est désigné par **chemin réactionnel du processus élémentaire**.

L'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel est appelée **coordonnée de réaction (c.r.)**.

**L'état correspondant à l'énergie potentielle maximale du chemin réactionnel est appelé état de transition (ET)**. Dans l'état de transition, la liaison A-B est pratiquement rompue, mais la liaison B-C n'est pas encore formée ce qui explique que l'énergie potentielle du système soit maximale dans cet état.

Pour que la réaction ait lieu il faut que la barrière énergétique soit franchie, on dit alors que les chocs entre les réactifs sont efficaces.

La probabilité de chocs efficaces augmente avec :

- la **température** (plus la température est élevée, plus le nombre de réactifs ayant l'énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière augmente : la proportion de chocs efficaces augmente).
- la **concentration** en réactifs (plus le nombre de réactifs augmente et plus la fréquence des chocs efficaces augmente)

La constante de vitesse  $k$ , liée à la probabilité pour que le "choc" soit efficace, vérifie la **loi d'Arrhenius** :

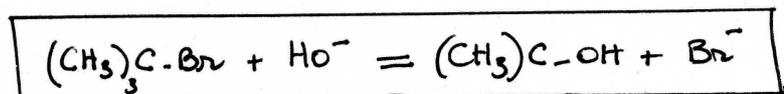
$$k = A e^{-\frac{E_{pa}}{RT}}$$

## II. REACTIONS COMPLEXES

### 1) Notion de mécanisme réactionnel

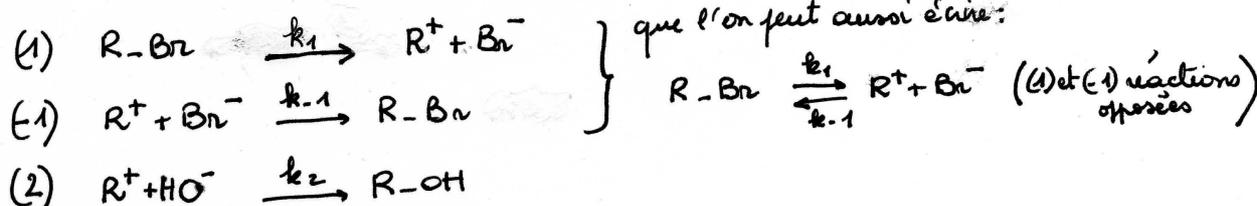
On désigne par **mécanisme réactionnel** la succession des actes élémentaires qui conduit à l'équation bilan macroscopique.

*Exemple* : Le 2-bromo-2-méthylpropane est un liquide incolore. En solution, il réagit lentement à température ambiante avec les ions hydroxydes suivant l'équation bilan :



[On note pour simplifier  $(CH_3)_3C \longrightarrow R$ ]

. Différentes études montrent que cette réaction peut être décrite par la succession d'actes élémentaires suivants qui constituent le mécanisme réactionnel :

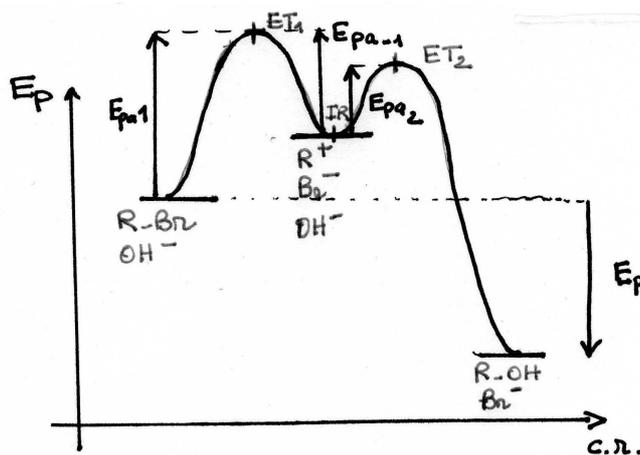


### 2) Les intermédiaires réactionnels

Il apparaît dans le mécanisme réactionnel une ou plusieurs espèces chimiques qui ne figurent pas dans l'équation bilan. Ces entités, ni réactifs ni produits de la réaction, sont appelés **intermédiaires réactionnels (ou centres actifs)**.

*Exemple* : Dans le mécanisme précédent,  $R^+$  (appelé carbocation) correspond à l'intermédiaire réactionnel.

Comme l'état de transition, l'intermédiaire réactionnel (IR) correspond à un extremum d'énergie potentielle sur le profil énergétique de la réaction.



$ET_1 : R \dots Br$  } maxima d' $E_p$   
 $ET_2 : R \dots OH$  } relatif  
 $IR : R^+ \leftarrow$  minimum relatif d' $E_p$

$E_{p_{initial}} > E_{p_{final}}$  : réaction exothermique

Remarques :  $E_{pa_1} > E_{pa-1}$  { l'approche  $R^+/Br^-$  est favorisée par l'attraction électrostatique  
 la cassure de la liaison  $R-Br$  est endothermique  
 $E_{pa_2}$  faible : l'approche  $R^+/OH^-$  est favorisée par l'attraction électrostatique  
 $E_{pa_2} \ll E_{pa-2}$  : Contrairement à (1), (2) n'est pas renversable.  
 la cassure de la liaison  $R-OH$  est très endothermique

Comme l'état de transition, l'intermédiaire réactionnel a une durée de vie très brève (espèces peu stables, en général très réactives). Par contre, il est parfois isolable contrairement à l'état de transition.

Les principaux intermédiaires réactionnels se présentent sous forme d'ions ou de radicaux libres (espèce possédant un électron célibataire symbolisé par un  $\bullet$  (Ex  $Cl^\bullet$ )) :

- Les ions proviennent d'une **rupture hétérolytique** d'une liaison covalente simple :  $A-B \rightarrow A^+ + B^-$
- Les radicaux libres proviennent d'une **rupture homolytique** d'une liaison covalente simple :  $A-A \rightarrow A^\bullet + A^\bullet$

### 3) Les approximations utiles pour l'étude cinétique

Les deux approximations présentées ci-dessous reposent sur l'étude expérimentale des réactions successives du type :  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ .

Ces deux approximations permettent de simplifier l'étude des différents types de mécanismes réactionnels que nous allons étudier dans les parties III et IV.

#### a) Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ECD)

Si dans une série de réactions élémentaires successives l'une des étapes est **plus difficile** que les autres (**constante de vitesse faible, durée de réaction longue**) ; alors cette étape, dite **cinétiquement déterminante**, impose sa vitesse aux autres étapes et donc à la réaction globale de formation des produits.

Exemple : Si  $k_1 \gg k_2$  alors l'étape 2 est cinétiquement déterminante.

#### b) Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Soit un intermédiaire réactionnel  $I$  formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions. Si l'une au moins de ces réactions est beaucoup plus facile que la réaction de formation de  $I$ ,

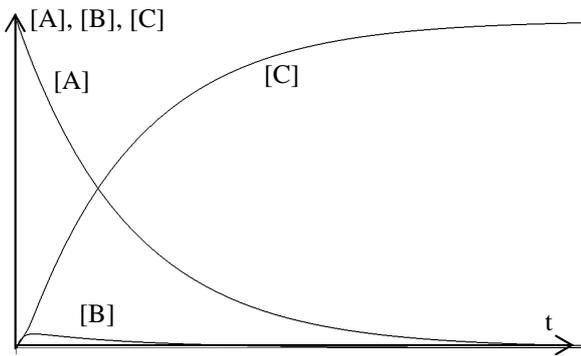
on peut montrer qu'après une période dite d'induction :

- la concentration de  $I$  reste faible devant les concentrations des réactifs (au début de la réaction) et des produits (en fin de réaction).
- la vitesse globale de formation de  $I$  est négligeable devant les vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs. **La concentration de l'intermédiaire réactionnel  $I$  est alors dans un état quasi-stationnaire** ce qui se traduit mathématiquement par la relation suivante :  $\frac{d[I]}{dt} = 0$

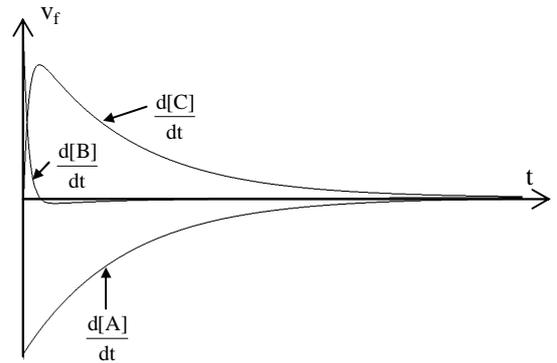
Remarque : Ce résultat est également appelé principe de Bodenstein. On dit que  $I$  est très réactif.

*Exemple* : B est un intermédiaire réactionnel (ni réactif A, ni produit C). Si  $k_2 \gg k_1$  alors on peut appliquer l'AEQS à B soit  $\frac{d[B]}{dt} = 0$ .

Evolution des concentrations en fonction du temps



Evolution des vitesses de formation en fonction du temps



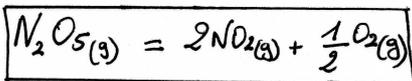
### III. MECANISMES EN SEQUENCE OUVERTE (par stades)

#### 1) Définition

Dans un mécanisme par stades, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, réversibles ou non, se déroulant toujours dans le même ordre.

#### 2) Exemple : Décomposition thermique du pentaoxyde de diazote

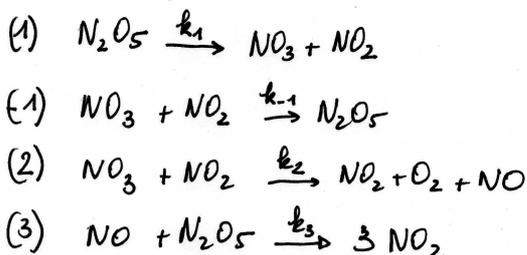
La décomposition du pentaoxyde de diazote  $N_2O_5$  en phase gazeuse se fait suivant le bilan:



Expérimentalement, on trouve que la vitesse de la réaction suit une loi cinétique du premier ordre soit  $v = k[N_2O_5]$ .

L'énergie d'activation  $E_a$  de cette réaction vaut  $E_a = 103 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Le mécanisme réactionnel est le suivant :



Intermédiaires réactionnels :  $NO_3$  et  $NO$

## Etude cinétique

Loi de Van't Hoff pour chaque acte élémentaire

$$v_1 = k_1 [N_2O_5]$$

$$v_{-1} = k_{-1} [NO_3][NO_2]$$

$$v_2 = k_2 [NO_3][NO_2]$$

$$v_3 = k_3 [NO][N_2O_5]$$

Vitesses de disparition du réactif et de formation des produits en fonction des vitesses des actes élémentaires

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_3$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_2 + 3v_3 = v_1 - v_{-1} + 3v_3$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = v_2$$

Remarque: Pour l'instant, les relations entre les différentes vitesses correspondant à l'équation bilan ne sont pas vérifiées:  $-\frac{d[N_2O_5]}{dt} \neq \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} \neq 2 \frac{d[O_2]}{dt}$

• On applique l'AEQS aux deux intermédiaires réactionnels:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[NO_3]}{dt} = 0 &= v_1 - v_{-1} - v_2 \\ \frac{d[NO]}{dt} = 0 &= v_2 - v_3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow v_2 = v_3 = v_1 - v_{-1}$$

Les relations entre les différentes vitesses correspondant à l'équation bilan sont vérifiées:

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt} = 2v_2$$

$$v = 2v_2 = 2k_2 [NO_3][NO_2]$$

↑  
loi de Van't Hoff

Or  $v_2 = v_1 - v_{-1} \Rightarrow k_2 [NO_3][NO_2] = k_1 [N_2O_5] - k_{-1} [NO_3][NO_2]$

↑  
AEQS

$$\Rightarrow [NO_3][NO_2] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{k_2 + k_{-1}}$$

d'où  $v = \frac{2k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} [N_2O_5] = k [N_2O_5]$  on retrouve la loi cinétique d'ordre 1.

Expérimentalement on trouve  $k_2 \ll k_{-1}$ .

La réaction globale cinétique chaque acte élémentaire suit la loi d'Arrhenius:  $k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$ ;  $k_i = A_i e^{-\frac{E_{pa_i}}{RT}}$

On veut montrer que  $k = \frac{2k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} \sim \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}} \Rightarrow A e^{-\frac{E_A}{RT}} = \frac{2A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-\frac{E_{pa_1} - E_{pa_2} + E_{pa_{-1}}}{RT}}$

$$\Rightarrow \boxed{A = \frac{2A_1 A_2}{A_{-1}}} \text{ et } \boxed{E_A = E_{pa_1} + E_{pa_2} - E_{pa_{-1}}}$$

## IV. MECANISME EN SEQUENCE FERMEE (en chaîne)

### 1) Définition

Dans un mécanisme en chaîne, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de processus élémentaires, renversables ou non, dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier acte élémentaire.

### 2) Exemple : Pyrolyse de l'éthane

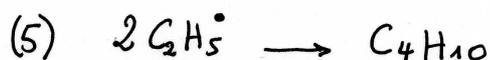
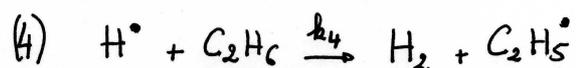
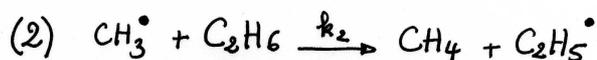
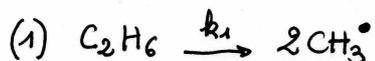
Une pyrolyse est une décomposition provoquée par une élévation de température. La pyrolyse des corps organiques (appelé craquage) a été étudiée industriellement pour préparer à partir d'alcane des alcènes.

La pyrolyse de l'éthane se fait suivant le bilan :  $C_2H_6(g) = C_2H_4(g) + H_2(g)$

Expérimentalement, la réaction n'a pas de vitesse de finie. On constate simplement que la vitesse de disparition de  $C_2H_6$  vérifie :  $-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k[C_2H_6]^{1/2}$ .

De plus, le mélange réactionnel contient des traces de  $CH_4$  et  $C_4H_{10}$  en fin de réaction.

Le mécanisme réactionnel est le suivant :



En sommant les actes élémentaires (3) et (4), on obtient le bilan  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$  nommé **bilan majeur** (ou principal). Ces deux actes élémentaires (3) et (4) composent la phase dite de **propagation** qui fait intervenir deux intermédiaires réactionnels, appelés porteurs de chaîne, qui sont **alternativement consommés puis régénérés**. Il s'agit ici des radicaux  $C_2H_5^\bullet$  et  $H^\bullet$ .

Cette séquence réactionnelle est fermée sur elle-même (d'où le nom de mécanisme en séquence fermée) et peut se répéter un grand nombre de fois indépendamment du premier acte élémentaire : il apparaît une chaîne réactionnelle dont la séquence fermée constitue le maillon.

Les porteurs de chaîne sont créés dans les phases d'**initiation** (ou d'**amorçage**)-(1)- et de **transfert**-(2)-. Cette dernière n'est nécessaire que si l'intermédiaire réactionnel formé dans la phase d'initiation n'est pas un porteur de chaîne. C'est le cas ici avec  $CH_3^\bullet$  formé dans (1) qui n'est pas un porteur de chaîne. Ces phases conduisent parfois à des produits présents en quantité négligeable dans le bilan final (**produits mineurs**). Il s'agit ici de  $CH_4$ , formé dans la phase de transfert, qu'on retrouve expérimentalement sous forme de traces.

Le dernier acte élémentaire (5) rompt la chaîne réactionnelle en consommant un intermédiaire réactionnel porteur de chaîne. Il s'agit de la phase de **terminaison (ou de rupture)** dont les produits peuvent constituer **des produits mineurs**. Il s'agit ici de  $C_4H_{10}$  qu'on retrouve expérimentalement sous forme de traces.

Remarque : le bilan mineur, menant à la formation des produits mineurs présents sous forme de traces, s'obtient par une combinaison linéaire des phases d'initiation, de transfert et de terminaison :  
 $(1) + 2 * (2) + (5) \rightarrow 3C_2H_6 = 2CH_4 + C_4H_{10}$ .

**Etu de cinétique**

$$- \frac{d[C_2H_6]}{dt} = v_1 + v_2 + v_4$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = v_3$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = v_4$$

AEQS aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2$$

$$\frac{d[C_2H_5]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 + v_4 - 2v_5$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = v_3 - v_4$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} \neq - \frac{d[C_2H_6]}{dt}$$

La réaction n'a pas de vitesse définie

$$\left\{ \begin{array}{l} 2v_1 = v_2 \\ v_3 = v_4 \\ v_1 = v_5 \end{array} \right.$$

$$- \frac{d[C_2H_6]}{dt} = 3v_1 + v_3 \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} v_1 = k_1 [C_2H_6] \\ v_3 = k_3 [C_2H_5] \end{array} \right. \text{ loi de Van't Hoff.}$$

Or  $v_1 = v_5$  d'où  $k_1 [C_2H_6] = k_5 [C_2H_5]^2$  soit  $[C_2H_5] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [C_2H_6]}$

Par conséquent : 
$$- \frac{d[C_2H_6]}{dt} = 3k_1 [C_2H_6] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [C_2H_6]^{1/2}$$

• Les produits majeurs  $C_2H_4$  et  $H_2$  sont très majoritaires devant les produits mineurs  $CH_4$  et  $C_4H_{10}$  présents sous forme de traces. On dit que la chaîne réactionnelle est longue (3) et (4) = phase de propagation - se répètent un grand nombre de fois). On peut donc considérer que  $v_1, v_2, v_5$  (m ordre de grandeur)  $\ll v_3, v_4$  (d'après l'AEQS)

Ainsi : 
$$- \frac{d[C_2H_6]}{dt} = v_3 = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [C_2H_6]^{1/2} = k [C_2H_6]^{1/2}$$
 On retrouve la loi expérimentale