



Mécanisme réactionnel

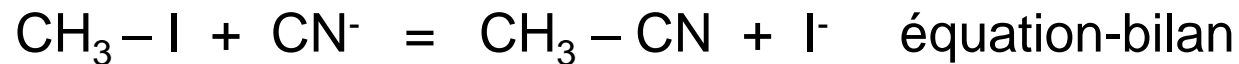
N. TAVERNIER

1) Acte élémentaire, molécularité

1) Acte élémentaire chimique

Il existe de nombreuses réactions chimiques pour lesquelles l'équation-bilan de la réaction (description macroscopique) rend également compte du bilan d'un événement microscopique conduisant des réactifs vers les produits ; c'est le cas par exemple de la réaction :

Niveau macroscopique :



Niveau microscopique :



L'équation-bilan traduit l'observation (macroscopique) d'un expérimentateur : une mole d'iodure de méthyle réagit avec une mole d'ions cyanure pour donner une mole d'acétonitrile et une mole d'ions iodure. Dans ce cas, microscopiquement la transformation des réactifs en produits est similaire à la transformation envisagée macroscopiquement, c'est-à-dire qu'une molécule d'iodure de méthyle réagit avec un ion cyanure pour donner une molécule d'acétonitrile et un ion iodure.

1) Acte élémentaire, moléularité

1) Acte élémentaire chimique

Def :

Un acte élémentaire est un événement microscopique simple qui rend compte de la transformation de la matière ; durant cet événement, les réactifs sont directement transformés en produits. Macroscopiquement, une réaction chimique est le résultat d'un ensemble d'actes élémentaires microscopiques.

Un acte élémentaire ne fait intervenir en règle générale que très peu de molécules, atomes ou ions (trois au plus). En effet l'acte élémentaire chimique au cours duquel les entités réagissantes évoluent vers les produits de la réaction est réalisé au cours d'un choc inélastique (au cours d'un tel choc une partie de l'énergie cinétique des particules est transformée en énergie potentielle) entre molécules, atomes ou ions. Comme la probabilité d'avoir un choc entre différentes espèces décroît très rapidement avec le nombre d'espèces entrant en collision, il est généralement admis que seuls les chocs à deux particules sont suffisamment fréquents pour rendre compte des vitesses des réactions chimiques les plus courantes. Les réactions chimiques constituées de chocs faisant intervenir trois particules sont beaucoup plus rares.

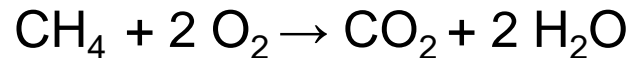
1) Acte élémentaire, moléclarité

1) Acte élémentaire chimique

Def :

Toute équation-bilan d'une réaction mettant en jeu plus de trois espèces chimiques peut être considérée comme le résultat d'une succession d'étapes appelée mécanisme réactionnel, chaque étape étant un acte élémentaire.

Ainsi la réaction de combustion du méthane dans le dioxygène :



ne s'effectue pas en un seul événement mais suppose une succession d'étapes élémentaires de nature très différentes. Microscopiquement, une réaction chimique peut comporter un ou plusieurs types d'actes élémentaires. Un acte élémentaire constitue une réorganisation de la structure d'un ensemble moléculaire ; au cours de son déroulement, des liaisons chimiques se forment ou se rompent ou bien encore ces processus de formation et de rupture de liaisons s'effectuent simultanément. La comparaison de l'énergie moyenne des liaisons chimiques formées ou rompues dans les réactions ($\langle E \rangle \approx$ quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec le domaine courant des énergies d'activation d'ARRHENIUS ($E_a \approx$ quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) permet d'affirmer qu'un acte élémentaire correspond à un changement limité de structure, c'est-à-dire que peu de liaisons seront rompues ou formées : une ou deux, rarement plus.

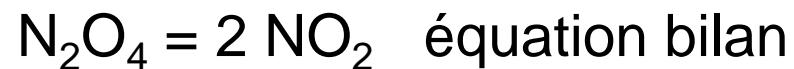
1) Acte élémentaire, moléularité

2) Moléularité

Def :

La moléularité d'un acte élémentaire est le nombre de particules de réactifs (molécules, ions ou radicaux) participant à ce processus. Cette notion ne s'applique qu'aux étapes élémentaires et relève d'un niveau de description microscopique du système étudié. Un acte élémentaire suit la loi de VAN'T HOFF et son ordre global est égal à sa moléularité.

La notion de moléularité s'applique globalement à l'acte élémentaire considéré ; à la différence de la notion d'ordre, il n'y a aucun sens à parler de moléularité par rapport à un réactif donné d'une étape élémentaire. Ainsi dans le cas de la réaction de décomposition du tétraoxyde d'azote en dioxyde d'azote :



La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O_4 ; $v = k[\text{N}_2\text{O}_4]$.

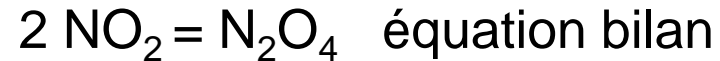
1) Acte élémentaire, molécularité

2) Molécularité

Niveau microscopique



La réaction de formation du tétraoxyde d'azote par dimérisation du dioxyde d'azote est également possible :



La réaction est d'ordre 2 par rapport à NO_2 ; $v = k'[\text{NO}_2]^2$.

Niveau microscopique



La détermination de la molécularité d'un acte élémentaire dépend du sens dans lequel il est examiné.

2) Théories de la réaction chimique

1) Théorie des collisions

Une réaction chimique se produit au cours d'un choc entre espèces (ions, molécules...).

La théorie des collisions, élaborée par TRAUTZ et LEWIS en 1916 prend appui sur la théorie cinétique des gaz. Pour un gaz constitué de molécules A, la densité de collisions par unité de volume et par unité de temps (Z_{AA}) est donnée par la relation :

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \langle u \rangle N_A^2 \quad \text{avec} \quad \langle u \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \text{soit} \quad \boxed{Z_{AA} = 2d^2 N_A^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}}$$

Avec N_A : le nombre de molécules par unité de volume / m : masse de la molécule (kg)

d : diamètre moléculaire (m) / k_B : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

$\langle u \rangle$: vitesse moyenne moléculaire (m/s) / T est la température absolue (K)

2) Théories de la réaction chimique

1) Théorie des collisions

Dans le cas d'un gaz composé de molécules A et de molécules B, le diamètre de la section efficace de collision entre deux molécules A et B de diamètres respectifs d_A et d_B vaut $d_{AB} = d_A + d_B$. La relation devient :

$$Z_{AB} = N_A N_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \text{ avec } \mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ (en kg)}$$

Dans le modèle de TRAUTZ et LEWIS, le nombre de collisions Z_{AB} multiplié par le facteur $\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ donne la vitesse de formation des produits de la réaction (nombre de molécules par unité de volume et de temps) :

$$v = N_A N_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

2) Théories de la réaction chimique

1) Théorie des collisions

En divisant cette équation par $N_A N_B$ et en la multipliant par la constante d'AVOGADRO \mathcal{N}_A , on obtient l'expression de la constante de vitesse de la réaction :

$$k = \mathcal{N}_A d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Ainsi, le facteur préexponentiel est le facteur de fréquence de collision !

$$A = Z_{AB} = \mathcal{N}_A d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}}$$

Ce facteur préexponentiel correspond à la fraction des molécules possédant une énergie suffisante pour donner la réaction.

2) Théories de la réaction chimique

1) Théorie des collisions

En appliquant cette relation à la réaction :



LEWIS a trouvé par le calcul une valeur de $Z_{AB} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 556 K pour une valeur expérimentale $Z_{AB} = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Or cet excellent accord entre la théorie et l'expérience ne s'est pas retrouvé dans les réactions examinées ultérieurement et la théorie des collisions a dû être révisée, notamment en introduisant dans l'expression du facteur préexponentiel un facteur de probabilité P, lequel prend en compte l'aspect géométrique de la réaction chimique.

2) Théories de la réaction chimique

2) De la théorie des collisions à la théorie du complexe activé

Dans la théorie des collisions, l'analyse des chocs entre espèces constitue le fondement de la méthode, l'examen de leur efficacité ne vient que secondairement et rien de ce qui s'effectue au cours du processus du choc lui-même n'est examiné. D'autre part, le choix du modèle limite son emploi au cas des réactions en phase gazeuse ; la théorie du complexe activé correspond à un niveau d'analyse plus détaillé du processus réactionnel. Les chocs entre espèces constituent toujours le point de départ de l'acte chimique élémentaire, mais cette théorie s'attache surtout à détailler les processus de formation et de rupture des liaisons chimiques. L'efficacité des chocs c'est-à-dire l'orientation relative des molécules réagissantes (la géométrie propre au système examiné) représente un critère décisif de choix entre les différentes possibilités d'évolution du système considéré.

La théorie du complexe activé s'appuie sur la notion de **surface d'énergie potentielle** comme mode de représentation d'un édifice moléculaire et de l'évolution de son énergie en fonction de sa géométrie au cours d'une réaction chimique.

2) Théories de la réaction chimique

3) Position du problème

Considérons un système constitué de trois atomes d'hydrogène H^1 , H^2 , H^3 , assimilés à des masses ponctuelles et non alignés. Dans un repère galiléen (celui du laboratoire), chaque atome est repéré par 3 variables d'espace, ce qui conduit à 9 variables pour repérer l'ensemble du système. Si nous nous intéressons au déplacement de ces atomes les uns par rapport aux autres et non par rapport au laboratoire, nous pouvons décompter des neuf variables d'espaces, trois variables correspondant à toutes les translations possibles de l'ensemble de ces atomes dans le repère du laboratoire et trois variables correspondant à toutes les rotations possibles de l'ensemble de ces atomes.

L'énergie potentielle de ce système dépend de trois coordonnées qui repèrent la position relative des atomes (et non la position par rapport au laboratoire). De façon plus générale, pour un système de N atomes (non alignés), l'énergie potentielle du système dépend de $3N - 6$ variables géométriques. Parmi toutes ces variables, on en privilégie certaines car elles prennent des valeurs constantes dans les comportements asymptotiques.

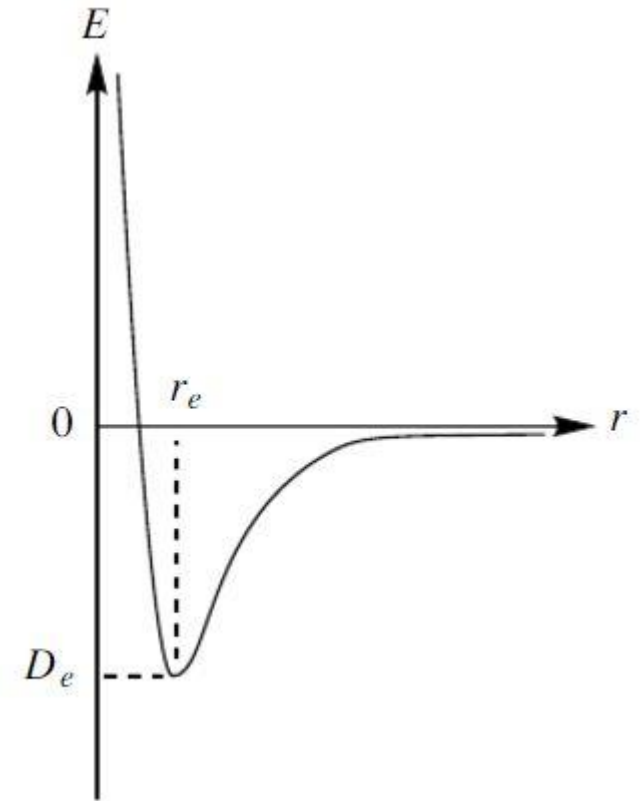
2) Théories de la réaction chimique

4) Surfaces d'énergie potentielle

Le traitement théorique de la dynamique d'une réaction chimique est un problème remarquablement difficile qui nécessite des moyens de calculs très puissants.

Modèle diatomique et triatomique

On considère une molécule diatomique homonucléaire H–H. À très courte distance entre atomes, l'énergie d'interaction croît très fortement, il y a augmentation de l'énergie potentielle du système, ce qui correspond à une instabilité. L'énergie de cette interaction est bien modélisée par une relation en $1/r^{12}$ dans laquelle r est la distance entre les noyaux atomiques voisins. Dans une liaison covalente, l'interaction attractive entre atomes voisins correspond à une diminution de l'énergie potentielle du système. Ainsi la position d'équilibre des atomes d'une liaison correspond à la distance pour laquelle l'énergie potentielle est minimale. La somme de ces interactions attractives et répulsives conduit à une courbe ($E_p = f(r)$), appelée courbe de MORSE (ci-contre)



2) Théories de la réaction chimique

4) Surfaces d'énergie potentielle

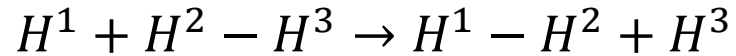
On considère maintenant trois atomes d'hydrogène : H^1 , H^2 et H^3 ; il existe alors trois courbes de MORSE représentant les trois interactions possibles entre atomes : H^1/H^2 , H^1/H^3 et H^2/H^3 . La représentation du diagramme d'énergie potentielle d'un tel système nécessite trois coordonnées d'espace (les trois distances $d(H^1-H^2)$, $d(H^1-H^3)$ et $d(H^2-H^3)$) et une coordonnée d'énergie.

Il s'agit d'une hypersurface d'énergie potentielle laquelle est une généralisation de la courbe d'énergie potentielle d'une molécule diatomique dans laquelle une seule variable, la distance internucléaire, est nécessaire pour fixer la position relative des deux noyaux. Ce type de diagramme d'énergie potentielle repose sur l'approximation de BORN-OPPENHEIMER dans laquelle on considère que la masse des électrons étant petite devant celle des noyaux, leur mouvement est rapide devant celui des noyaux ; les électrons, très mobiles, suivent les mouvements des noyaux.

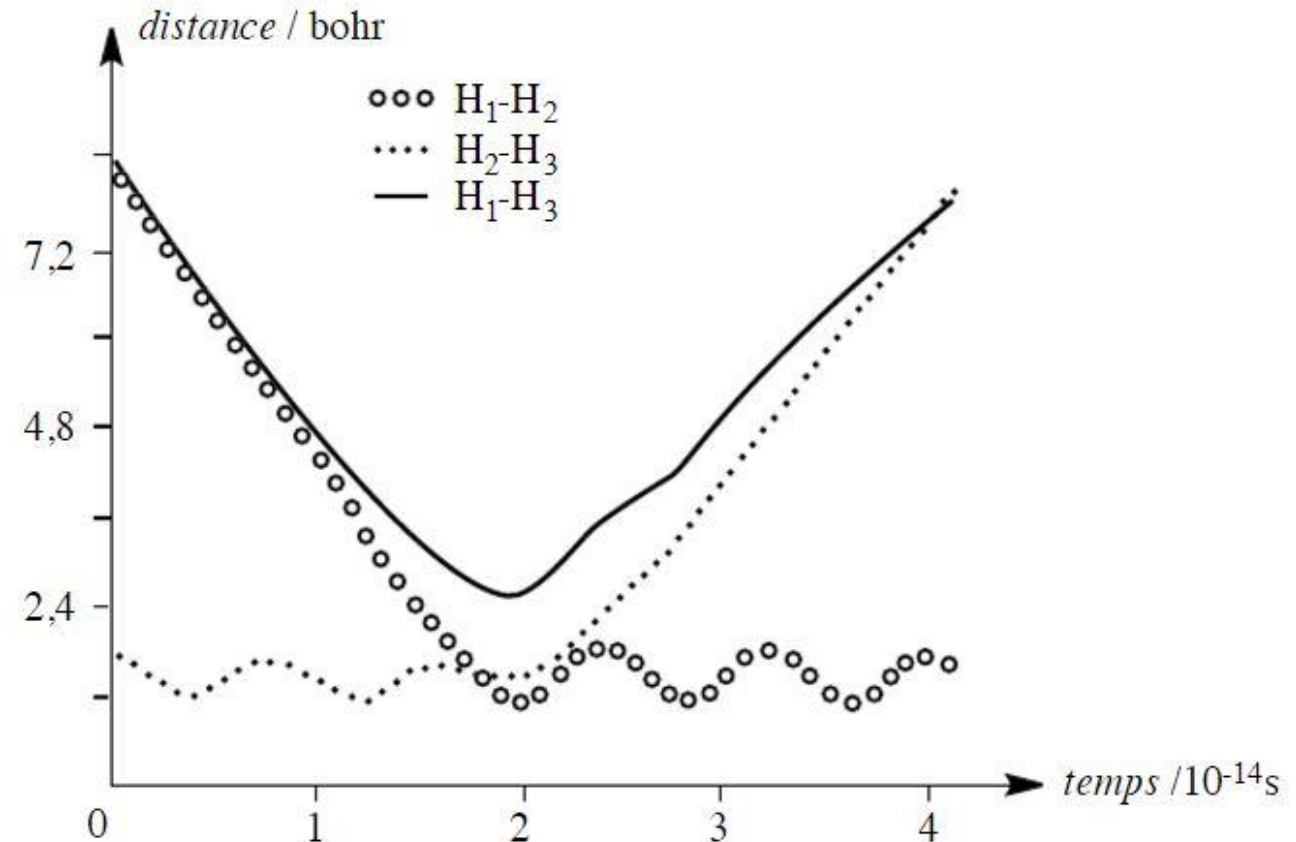
3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

1) Aspect dynamique de l'acte élémentaire

Soit la réaction chimique modèle :



Les surfaces d'énergie potentielle permettent au chimiste de prévoir le chemin d'énergie minimale pour effectuer une réaction chimique ; cependant ces surfaces ne donnent qu'une représentation partielle de l'acte chimique élémentaire. En effet durant l'approche des deux réactifs, les molécules ne cessent pas d'être animées de mouvements (vibration et rotation notamment), aussi la trajectoire réellement suivie pour effectuer la transformation ne suit jamais le chemin d'énergie minimale. Le diagramme ci-contre montre l'évolution calculée de la géométrie du système $H_2 + H$ au cours de l'acte élémentaire :



3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

1) Aspect dynamique de l'acte élémentaire

Ce diagramme indique que la molécule de dihydrogène est animée d'un mouvement de vibration durant l'approche de l'atome H¹ (modification de la longueur de liaison H²-H³). L'atome H¹ forme avec H²-H³ le complexe activé suivi du départ de l'atome H³ et de la molécule H¹-H² animée elle aussi d'un mouvement de vibration. Ce diagramme renseigne également sur l'ordre de grandeur du temps caractéristique d'un acte élémentaire, ici 10⁻¹⁴ s.

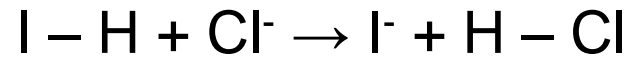
Un autre point important à signaler est que tous les chocs entre deux espèces, même lorsque la géométrie est favorable, ne conduisent pas nécessairement à la formation des produits de l'acte élémentaire. Si l'énergie totale du système réagissant est inférieure à l'énergie potentielle de l'état de transition, les espèces chimiques, après une phase d'approche, s'éloignent l'une de l'autre sans réagir.

Enfin, les espèces peuvent également ne pas conduire aux produits de l'acte élémentaire, malgré une énergie totale du système supérieure à l'énergie de l'état de transition si la trajectoire conduit le système à évoluer loin du « col ».

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

2) Exemple d'une réaction bimoléculaire

Considérons le processus élémentaire bimoléculaire suivant :

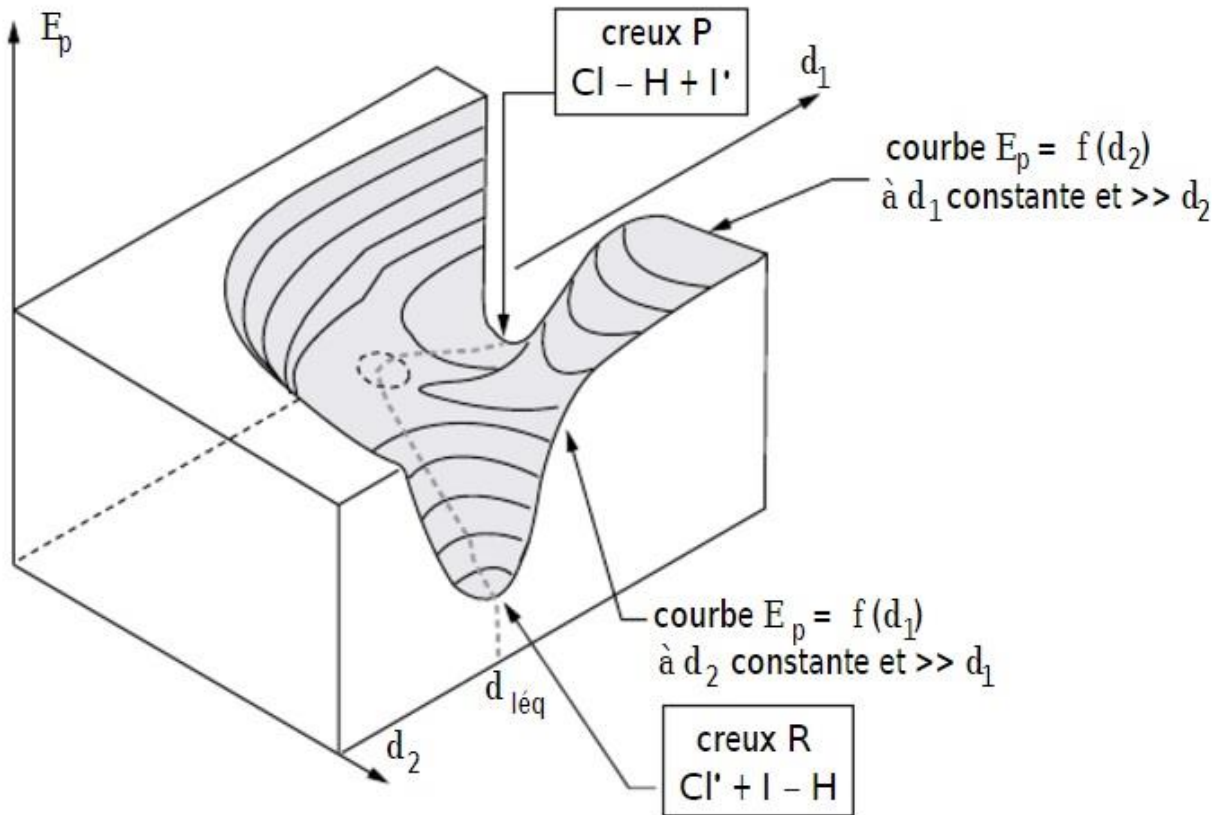


L'acte élémentaire correspond à la rupture homolytique d'une liaison covalente I-H et à la formation d'une liaison covalente H-Cl.

On suppose, pour simplifier le problème, que les trois espèces sont alignées, sachant que c'est l'approche la plus favorable. Il n'y a ainsi que deux variables à considérer : on note d_1 la distance entre H et I et d_2 la distance entre H et Cl. On peut alors considérer l'énergie potentielle d'interaction des 3 atomes, qui ne dépend que de d_1 et d_2 . Il est possible de modéliser en mécanique quantique l'interaction entre les trois atomes et d'obtenir la surface représentant l'énergie potentielle du système en fonction de d_1 et d_2 .

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

2) Exemple d'une réaction bimoléculaire



Parmi l'infinité de chemins possibles pour passer des réactifs aux produits, le plus probable est celui qui minimise l'énergie potentielle, c'est-à-dire le passage du creux R au creux P par le col (tracé bleu en pointillés). Ce chemin le plus probable est appelé chemin réactionnel.

La surface d'énergie potentielle accessible au système en évolution.

La surface d'énergie potentielle accessible pour le système en évolution (surface bleutée) présente deux creux reliés par un col.

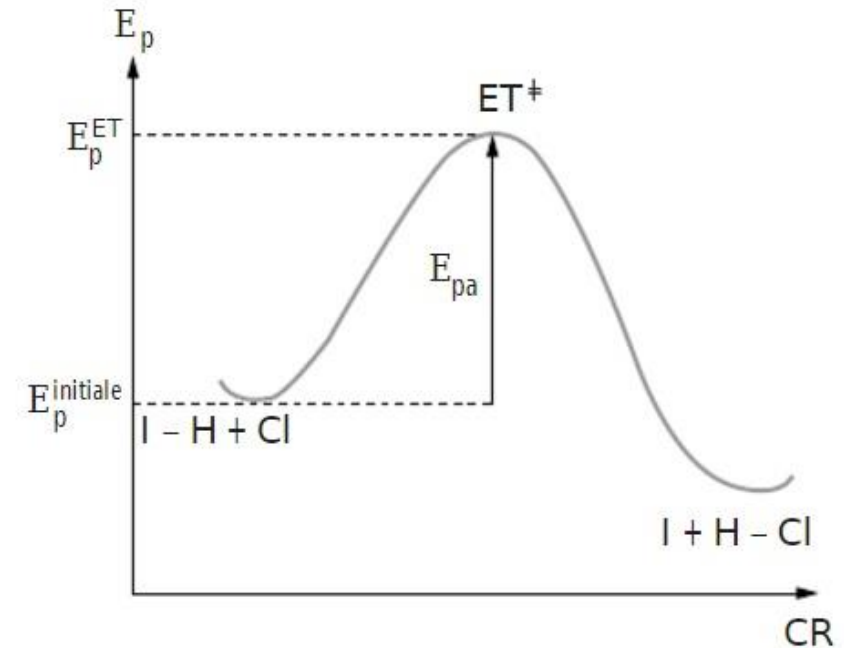
Les réactifs et les produits sont dans chacun des creux notés R et P.

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

2) Exemple d'une réaction bimoléculaire

La manipulation de la surface d'énergie potentielle en trois dimensions n'est pas aisée, et il est bien plus pratique de définir un tracé en deux dimensions : le profil réactionnel. Le profil réactionnel consiste à représenter l'énergie potentielle du système en évolution en fonction de la coordonnée réactionnelle (notée CR) c'est-à-dire l'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel, mesurée à partir des réactifs. Le profil réactionnel obtenu a l'allure à la figure ci-contre :

L'état de transition est le système dont l'énergie potentielle est maximale le long du chemin réactionnel. Il correspond ainsi au maximum d'énergie potentielle sur le profil réactionnel. L'état de transition représente un état transitoire dont on ne connaît pas précisément la structure, et que l'on ne peut pas observer expérimentalement car sa durée de vie est très courte ($\sim 10^{-13}$ s)



Le profil réactionnel obtenu à partir de la figure 5.1. Le profil réactionnel traduit que l'énergie du système doit augmenter à partir des réactifs le long du chemin réactionnel, puis diminuer pour conduire aux produits de l'acte élémentaire.

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

2) Exemple d'une réaction bimoléculaire

Dans cet exemple, l'état de transition comporte une liaison en train de se rompre, une autre en train de se former et les atomes sont alignés, donc on peut le représenter ainsi :



Mais il s'agit d'un cas simple, et en général, on ne connaît pas la structure d'un état de transition.

La différence d'énergie potentielle entre l'état de transition (ET) et l'état initial est l'énergie potentielle d'activation (notée E_{pa}) de l'acte élémentaire :

$$E_{pa} = E_p^{ET} - E_p^{initiale}$$

Cette énergie potentielle d'activation représente une barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour conduire aux produits.

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

2) Exemple d'une réaction bimoléculaire

Dans le cas d'un acte élémentaire bimoléculaire, la collision (ou choc) est efficace si les réactifs :

- ont une énergie cinétique suffisante pour franchir cette barrière d'énergie (facteur énergétique),
- et s'approchent en présentant leurs sites réactionnels (facteur géométrique).

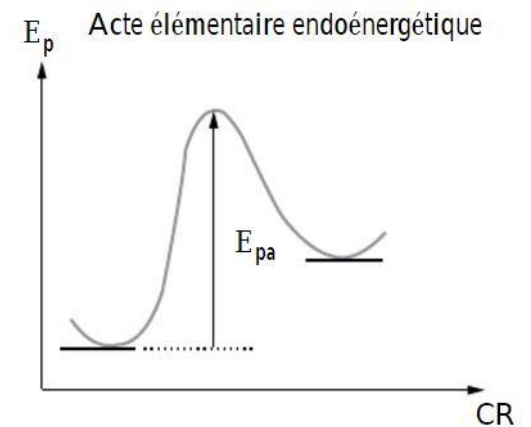
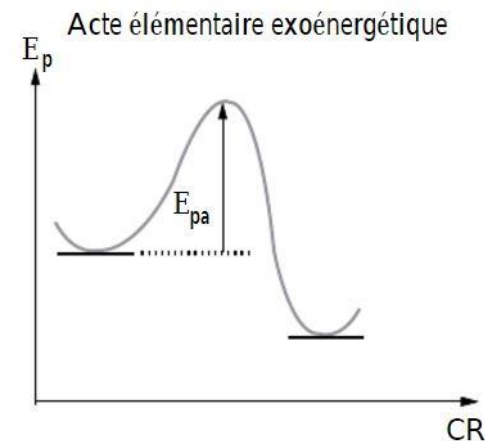
Ainsi, le choc envisagé dans l'exemple précédent n'est efficace que si l'atome de chlore approche du côté de l'atome d'hydrogène, avec lequel il peut former une liaison.

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

3) Généralisation

Soit un acte élémentaire quelconque. L'énergie potentielle du système dépend de nombreux paramètres géométriques (distances entre atomes, angles de liaisons,...). Nous admettons que les définitions et résultats présentés précédemment peuvent être généralisés, quelle que soit la molécularité de l'acte élémentaire. On distingue alors :

- un acte élémentaire exoénergétique si l'énergie des produits est plus faible que l'énergie des réactifs ; de l'énergie est alors cédée au milieu extérieur lors du déroulement de l'acte élémentaire ;
- un acte élémentaire endoénergétique si l'énergie des produits est plus élevée que l'énergie des réactifs ; de l'énergie est alors reçue du milieu extérieur.



3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

4) Relation d'Arrhenius

Des considérations théoriques permettent de montrer que la constante de vitesse d'un acte élémentaire dépend de la température de la façon suivante :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{pa}}{RT}\right)$$

La valeur de la constante de vitesse d'un acte élémentaire est donc d'autant plus élevée que son énergie potentielle d'activation est faible, ou que la température est élevée.

Cette relation est du même type que la relation qui apparaît dans la loi d'Arrhenius énoncée pour une réaction globale. On peut donc parler de relation d'Arrhenius.

Dans le cas particulier où l'équation stœchiométrique de la réaction globale traduit un unique acte élémentaire à l'échelle des molécules, l'énergie d'activation et l'énergie potentielle d'activation sont confondues : $E_a = E_{pa}$. En conséquence, et a priori seulement dans ce cas particulier, l'énergie d'activation de la réaction globale est nécessairement une grandeur positive et représente effectivement une barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour conduire aux produits.

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

4) Relation d'Arrhenius

Ainsi une réaction chimique est d'autant plus rapide que les actes élémentaires sont :

- plus fréquents (influence de la concentration et de la température);
- plus efficaces en terme d'énergie des liaisons (influence de la hauteur du « col ») ;
- plus efficaces en terme de géométrie (influence du facteur préexponentiel).

3) Acte chimique élémentaire et réaction chimique

5) Postulat de Hammond

La durée de vie très faible des états de transition ne permet que très rarement de les observer expérimentalement, donc il n'est pas possible en général de connaître leurs structures. Le postulat de Hammond permet de se faire une idée de la structure dans certains cas. George S. Hammond (chimiste américain) a énoncé le postulat en 1955 : « Si deux états successifs sur le chemin réactionnel ont des énergies très proches, alors leur interconversion ne demande qu'une faible modification de leurs structures moléculaires. »

Plus concrètement, deux états successifs sur le chemin réactionnel et proches en énergie ont des structures très similaires. En conséquence, l'influence de divers facteurs sur ces deux états successifs est semblable car leurs structures sont semblables.

Le postulat de Hammond n'est utilisable que dans le cas d'un acte élémentaire très endoénergétique ou très exoénergétique :

- acte élémentaire très endoénergétique la structure de l'état de transition est proche de celle des produits de l'acte élémentaire ;
- acte élémentaire très exoénergétique, la structure de l'état de transition est proche de celle des réactifs de l'acte élémentaire.

4) Mécanismes réactionnels

1) Caractéristiques d'un mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des actes élémentaires qui rend compte des caractéristiques macroscopiques de la réaction chimique globale. La réaction est simple si elle se réduit à un unique acte élémentaire, et complexe sinon.

Observer une réaction à l'échelle des molécules est le plus souvent impossible, donc le mécanisme réactionnel est un modèle qui doit rendre compte au mieux des caractéristiques de la réaction globale. Pour l'essentiel :

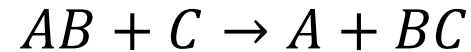
- L'équation stœchiométrique de la réaction globale doit être retrouvée à partir des actes élémentaires du mécanisme réactionnel.
- L'étude du mécanisme doit permettre de retrouver la loi de vitesse expérimentale.

Un mécanisme réactionnel respecte aussi les caractéristiques essentielles d'un acte élémentaire : molécularité 1 ou 2 (et rarement 3) et faible modification des structures des réactifs d'un acte élémentaire pour conduire aux produits.

4) Mécanismes réactionnels

1) Caractéristiques d'un mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel d'une réaction complexe est une succession d'actes élémentaires. Considérons la réaction globale d'équation stœchiométrique :



Supposons qu'il s'agit d'une réaction complexe dont le mécanisme est constitué de deux actes élémentaires :

1^{er} acte élémentaire : $AB \rightarrow A + B$

2^{ème} acte élémentaire : $B + C \rightarrow BC$

La somme des équations des actes élémentaires permet bien de retrouver le bilan de matière de la réaction globale. L'espèce B, qui n'est ni un réactif ni un produit de la réaction globale, est un intermédiaire réactionnel.

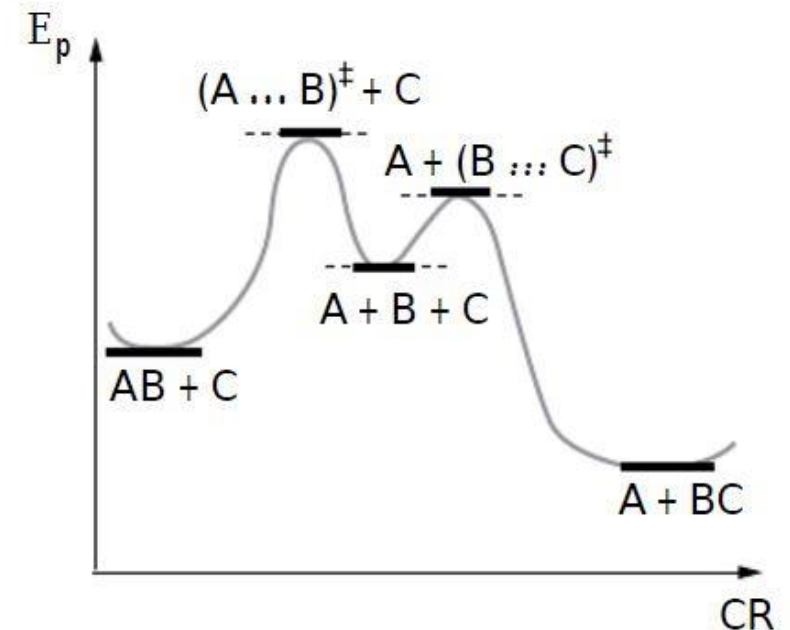
4) Mécanismes réactionnels

1) Caractéristiques d'un mécanisme réactionnel

Un intermédiaire réactionnel (usuellement noté IR) est une espèce formée, puis consommée au cours du mécanisme réactionnel. Il n'est donc ni un réactif, ni un produit de la réaction globale.

Rq : Pour un catalyseur, c'est l'inverse ! Un catalyseur est consommé, puis reformé au cours du mécanisme réactionnel ...

Le profil réactionnel fait apparaître que l'intermédiaire réactionnel correspond à un minimum local d'énergie potentielle. Sa durée de vie est ainsi plus importante que celle d'un état de transition : il peut parfois être observé, voire même être isolé du mélange réactionnel.



4) Mécanismes réactionnels

1) Caractéristiques d'un mécanisme réactionnel

Etat de transition vs intermédiaire réactionnel

Il ne faut pas confondre la notion d'état de transition avec celle d'intermédiaire réactionnel. Les intermédiaires réactionnels sont aussi appelés des centres actifs.

| État de transition | Intermédiaire réactionnel |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| maximum local d'énergie potentielle | minimum local d'énergie potentielle |
| durée de vie très faible | durée de vie faible |
| ne peut pas être observé | parfois observé voire isolé |
| structure hypothétique supposée | structure chimique connue |

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces d'énergies plus élevées que les réactifs ou les produits de la réaction, donc fortement réactives. On peut considérer quelques exemples :

Les radicaux, ie les espèces comportant au moins un électron célibataire (H^\bullet , Cl^\bullet , $^\bullet CH_3$)

Carbocations, ie des cations où c'est un atome de carbone qui porte une charge positive comme $(CH_3)_3C^+$

Carbanions, ie des anions où c'est un atome de carbone qui porte une charge négative comme $CH_3COCH_2^-$.

Les radicaux sont courants en phase gaz

4) Mécanismes réactionnels

2) Approximations pour retrouver la loi de vitesse

Retrouver la loi de vitesse à partir du mécanisme réactionnel suppose a priori de résoudre autant d'équations différentielles qu'il y a d'espèces intervenant au cours du mécanisme. En effet, on peut exprimer la vitesse de formation de chaque espèce en fonction des vitesses des actes élémentaires dans lesquels l'espèce intervient. Il existe heureusement deux méthodes d'approximation qui permettent d'aboutir plus facilement à la loi de vitesse à partir du mécanisme.

➤ Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ou AECD)

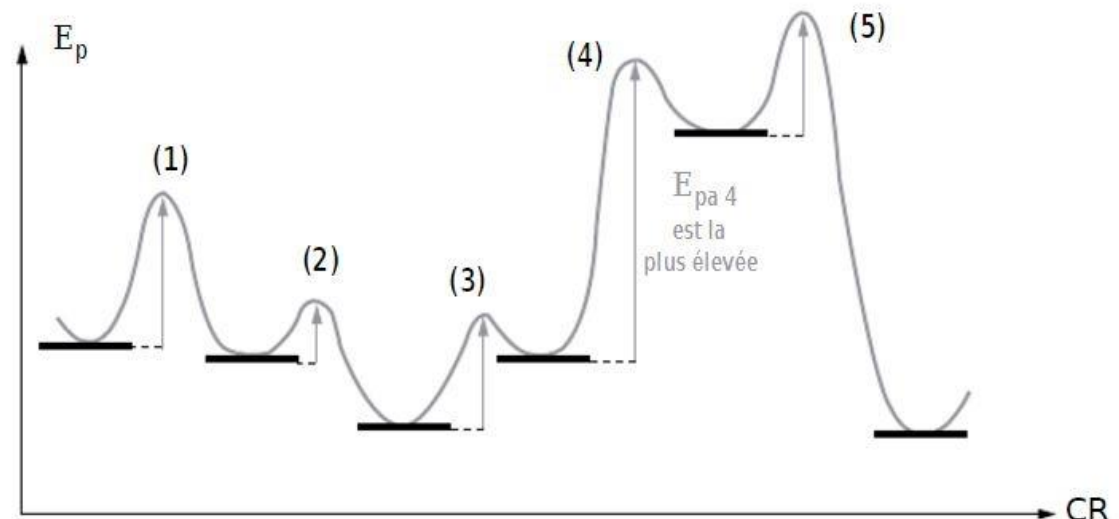
Si, dans une série d'étapes élémentaires successives (ou actes élémentaires successifs), une des étapes est beaucoup plus difficile que les autres, alors cette étape, appelée étape cinétiquement déterminante, impose sa vitesse aux étapes suivantes, en particulier à la dernière étape de formation des produits, et donc à la réaction globale.

4) Mécanismes réactionnels

2) Approximations pour retrouver la loi de vitesse

Une étape difficile est une étape dont le temps caractéristique est beaucoup plus important que celui des autres étapes. Pour identifier une étape difficile, il n'est possible de comparer les valeurs des constantes de vitesse que si elles ont la même dimension. Sur le profil réactionnel, l'étape cinétiquement déterminante est en général celle dont l'énergie potentielle d'activation est la plus élevée.

Par exemple, sur le profil réactionnel ci-contre qui correspond à un mécanisme réactionnel constitué de 5 actes élémentaires successifs, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape 4, car l'énergie potentielle d'activation est la plus élevée. La vitesse globale de formation des produits est donc égale à la vitesse de l'étape élémentaire 4 : $v = v_4$.



4) Mécanismes réactionnels

2) Approximations pour retrouver la loi de vitesse

➤ Approximation des états quasi stationnaires (ou AEQS)

Considérons deux actes élémentaires successifs au cours d'un mécanisme réactionnel :



B est un intermédiaire réactionnel, formé par la première étape et consommé par la seconde.

- Si la seconde étape est plus difficile que la première, alors B peut s'accumuler dans le milieu, avant d'être finalement complètement consommé.
- Au contraire, si la seconde étape est bien plus facile que la première (constante de vitesse bien plus élevée), alors B ne peut pas s'accumuler dans le milieu et, après une brève période où sa concentration augmente, elle reste relativement faible et presque constante : c'est un état quasi-stationnaire. Si la concentration en B est à peu près constante, cela revient à dire que sa vitesse de formation est négligeable devant les autres vitesses mises en jeu. On peut formellement considérer qu'elle est nulle et écrire l'approximation suivante : $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$

4) Mécanismes réactionnels

2) Approximations pour retrouver la loi de vitesse

Pour un intermédiaire réactionnel formé par une étape difficile (c'est-à-dire avec une E_{pa} relativement élevée) et consommé par une ou plusieurs étapes faciles (avec des E_{pa} relativement faibles), on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires. On considère que sa concentration reste à peu près constante et on peut effectuer l'approximation que sa vitesse globale de formation est nulle.

En pratique, les espèces pour lesquelles l'AEQS est applicable sont très souvent les radicaux ou tout autre intermédiaire réactionnel très réactif : carbocations, etc. Revenons sur l'exemple précédent. La vitesse de formation de B s'exprime en fonction des vitesses des actes élémentaires : $\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2$. Or $\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \Rightarrow v_1 \approx v_2$. La première étape impose donc sa vitesse à la seconde plus facile. L'AECD et l'AEQS conduisent donc au même résultat.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

a) Mécanismes par stades

Def : Un mécanisme par stades (aussi appelé mécanisme en séquence ouverte) est constitué d'une série d'actes élémentaires, renversables ou non, s'effectuant toujours successivement et dans le même ordre.

Pour un mécanisme par stades, il faut le plus souvent exprimer la vitesse de la réaction globale en fonction de la vitesse de formation des produits de la réaction. En effet, la présence d'une étape intermédiaire cinétiquement déterminante peut permettre que les réactifs soient consommés plus rapidement que les produits ne sont formés. Or c'est la formation des produits, et non la consommation des réactifs, qui caractérise que la réaction globale est effectuée.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Méthode pour étudier un mécanisme par stades :

1) Identifiez qu'il s'agit d'un mécanisme par stades.

- S'il y a au plus trois actes élémentaires, c'est très probablement un mécanisme par stades.
- S'il est possible d'identifier une boucle de propagation, il s'agit d'un mécanisme en chaîne. Sinon, il s'agit d'un mécanisme par stades.

2) Retrouvez le bilan de matière. Le bilan de matière se retrouve en sommant les équations des actes élémentaires, avec éventuellement des coefficients multiplicatifs pour éliminer les IR.

3) Exprimez la vitesse volumique de la réaction. Il faut choisir de l'exprimer en fonction de la vitesse de formation d'un produit, parfois en fonction de la vitesse de disparition d'un réactif.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

4) Observer les hypothèses de l'énoncé quant aux actes élémentaires.

- Si l'énoncé indique quels sont les actes élémentaires « faciles » ou « difficiles », ou « rapides » ou « lents », il faut appliquer l'AECD ou l'AEQS.
- Si l'énoncé ne donne aucune précision, on considère le plus souvent qu'aucune approximation n'est possible. Mais parfois, il est nécessaire d'appliquer l'AEQS

5) Retrouvez la loi de vitesse de la réaction globale. La vitesse volumique de la réaction globale ne doit pas faire apparaître les concentrations des IR.

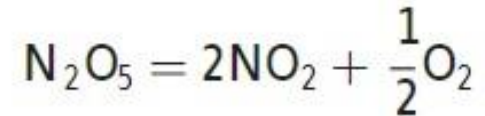
6) Traitez les éventuelles questions supplémentaires.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

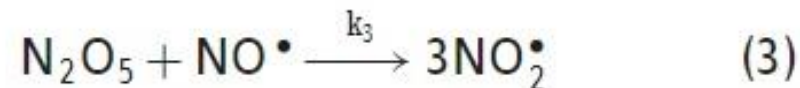
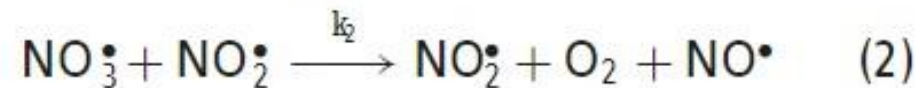
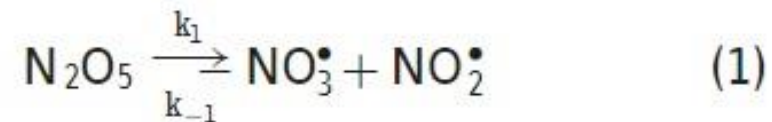
Exemple :

Considérons la décomposition thermique du pentaoxyde de diazote N_2O_5 à l'état gazeux, dont l'équation stœchiométrique associée est :



Expérimentalement, la cinétique est d'ordre 1 par rapport au réactif : $v = k[N_2O_5]$, et la réaction suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation évaluée à $E_a = 103 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est un mécanisme par stades en 3 étapes, dont la première est supposée renversable :

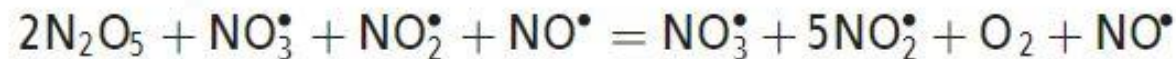


4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Étape 1 : L'énoncé indique qu'il s'agit d'un mécanisme par stades.

Étape 2 : La somme des équations des actes élémentaires conduit à :



Soit encore : $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2^\bullet + \text{O}_2$ en accord avec $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Étape 3 : Exprimons par exemple la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation de O_2 , en tenant compte du coefficient 1/2 qui apparaît dans l'équation de la réaction globale et du fait que O_2 n'est formé que par l'étape élémentaire (2) : $v = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.

$$\text{D'après le mécanisme : } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet]$$



Le choix de O_2 est probablement le plus simple dans ce cas, car O_2 n'intervient que dans un seul acte élémentaire, au contraire de N_2O_5 ou NO_2 .

Rappelons que c'est la loi de Van't Hoff qui permet d'exprimer la vitesse volumique d'un acte élémentaire.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Étape 4 : L'énoncé ne donne aucune précision sur les actes élémentaires, donc on suppose qu'on peut appliquer l'AEQS à tous les IR. Appliquons l'AEQS à NO_3^\bullet . Sa concentration est quasi-constante, donc la vitesse de formation est considérée nulle : $\frac{d[\text{NO}_3^\bullet]}{dt} \approx 0$. Or $\frac{d[\text{NO}_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$ d'après le mécanisme, donc $v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$.



Appliquer l'AEQS à NO^\bullet est inutile dans cet exemple pour aboutir au résultat.

Étape 5 : On en déduit :

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] - k_2[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] = 0$$
$$\implies [\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5] \text{ donc } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5].$$

Et finalement : $v = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$. On retrouve la loi de vitesse expérimentale avec

$$k = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Étape 6 : Lorsque la constante de vitesse macroscopique est une combinaison par multiplications et divisions de constantes de vitesse microscopiques, on peut exprimer l'énergie d'activation éventuelle en fonction des énergies potentielles d'activation des actes élémentaires.

L'expression obtenue pour la loi de vitesse peut être simplifiée en considérant que l'étape (2) est bien plus difficile que l'étape (-1). En effet, l'étape (-1) n'est que la formation d'une liaison, alors que l'étape (2) nécessite la rupture et la formation de plusieurs liaisons. Dans ce cas,

$E_{pa,-1} \ll E_{pa,2}$, d'où $k_{-1} \gg k_2$. On déduit alors l'approximation : $k \approx \frac{2k_1k_2}{k_{-1}}$.

$$\implies \ln k \approx \ln 2 + \ln k_1 + \ln k_2 - \ln k_{-1}$$

$$\implies \frac{d \ln k}{dT} \approx \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}$$

La relation d'Arrhenius sous forme différentielle permet de déduire :

$$\frac{E_a}{RT^2} \approx \frac{E_{pa,1}}{RT^2} + \frac{E_{pa,2}}{RT^2} - \frac{E_{pa,-1}}{RT^2} \implies E_a \approx E_{pa,1} + E_{pa,2} - E_{pa,-1}$$

Les valeurs tabulées des énergies potentielles d'activation sont les suivantes :

$E_{pa,1} = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{pa,2} = 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{pa,-1}$ négligeable car étape facile.

L'application numérique donne $E_a \approx 109 \text{ kJ.mol}^{-1}$ proche de la valeur expérimentale de 103 kJ.mol^{-1} , ce qui est un argument de plus en faveur du mécanisme proposé.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

b) Mécanisme en chaîne

Def : Un mécanisme en chaîne (aussi appelé mécanisme en séquence fermée) est constitué d'une série d'actes élémentaires, renversables ou non, dont certains se répètent indépendamment des autres. Un mécanisme en chaîne est toujours caractérisé par les étapes suivantes :

- initiation ou amorçage : formation des IR (ou centres actifs) ;
- propagation : au moins deux actes élémentaires qui conduisent à la formation des produits, et qui régénèrent les IR consommés lors de ces étapes ;
- terminaison ou rupture : consommation des IR (sans en reformer).

Les étapes de propagation peuvent se produire indépendamment des autres et leurs vitesses sont en général bien plus élevées que celles des autres étapes : on parle de boucle de propagation ou de séquence fermée ou encore de maillon de chaîne. Un IR qui est formé et consommé dans le maillon de chaîne est appelé un porteur de chaîne.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Les mécanismes en chaîne sont courants en phase gazeuse et font souvent intervenir des radicaux. Les espèces radicalaires sont formées par l'étape d'initiation ou d'amorçage, qui comporte nécessairement la rupture homolytique d'une liaison :

- soit sous l'effet d'une élévation de température qui favorise les chocs (thermolyse);
- soit sous l'effet de la lumière, dont l'absorption, si l'énergie est suffisante, peut rompre la liaison (photolyse).

Parfois, la création de radicaux est effectuée par ajout d'une faible quantité d'un initiateur de radicaux, c'est-à-dire une molécule qui forme très facilement des radicaux, grâce à la rupture d'une liaison relativement faible. L'exemple le plus courant est les peroxydes, qui comportent une liaison simple O–O. La réaction d'initiation est alors suivie d'au moins une étape de transfert de centre actif (ou transfert) pour produire un radical intervenant dans la boucle de propagation.

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Méthode pour étudier un mécanisme en chaîne :

1) Identifiez qu'il s'agit d'un mécanisme en chaîne

- S'il y a un ensemble d'au moins deux actes élémentaires qui peuvent se produire indépendamment des autres, il s'agit d'une boucle de propagation, caractéristique d'un mécanisme en chaîne.
- Sinon, il s'agit d'un mécanisme par stades.

2) Retrouvez le bilan de matière.

- Le bilan de matière de la réaction globale ou bilan principal se retrouve à partir des actes élémentaires de la boucle de propagation, car c'est elle qui est responsable de l'essentiel de la transformation de matière, et surtout qui consomme les réactifs pour former les produits de la réaction globale.
- Parfois, les autres actes élémentaires sont responsables d'une transformation de matière à moindre échelle. On parle de bilan secondaire

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

3) **Exprimez la vitesse volumique de la réaction.** Il est possible d'exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction de la vitesse de formation d'un produit ou de celle de disparition d'un réactif.

4) **Appliquez l'AEQS à tous les IR.** On suppose en principe que l'on se trouve en situation où l'AEQS est applicable, c'est-à-dire avec des IR relativement instables (énergie potentielle élevée). On obtient un ensemble d'égalités entre les vitesses $v_1, v_2, v_3 \dots$ des actes élémentaires. Il faut alors simplifier au maximum ces relations entre les vitesses des actes élémentaires.

5) **Retrouvez la loi de vitesse de la réaction globale.** La vitesse volumique de la réaction globale ne doit pas faire apparaître les concentrations des IR. Il faut regarder parmi les égalités entre les vitesses des actes élémentaires quelles sont les égalités utiles pour exprimer les concentrations des IR, en ayant en tête la loi de Van't Hoff, qui implique que la vitesse d'un acte élémentaire ne dépend que des concentrations des réactifs.

4) Mécanismes réactionnels

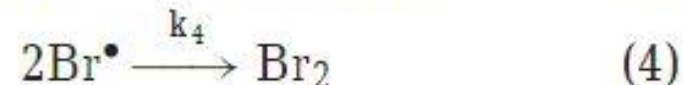
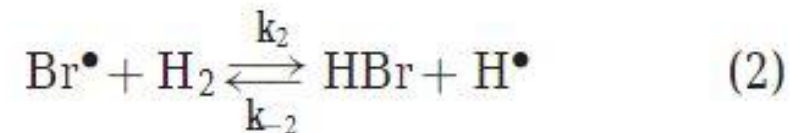
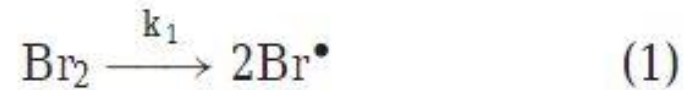
3) Différents types de mécanismes réactionnels

Exemple d'application

L'étude expérimentale en phase gaz de la réaction d'équation stœchiométrique $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Br}_{2(\text{g})} = 2\text{HBr}_{(\text{g})}$ montre que la réaction n'admet pas d'ordre, car la loi de vitesse se met

sous la forme suivante : $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

Pour expliquer cette observation, le mécanisme suivant est proposé :

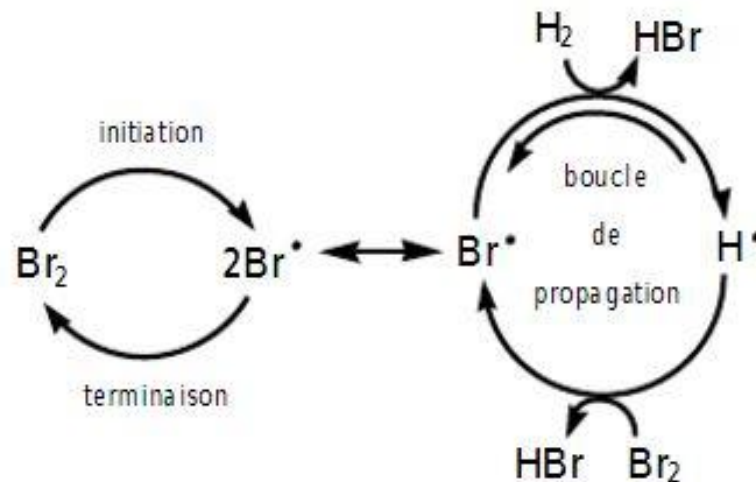


4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Étape 1 : L'ensemble (2) + (3) constitue une boucle de propagation, car ces étapes élémentaires peuvent se produire indépendamment des étapes (1) et (4). En effet, les étapes (2) et (3) consomment et reforment les radicaux porteurs de chaîne Br^\bullet et H^\bullet , tout en consommant les réactifs H_2 et Br_2 de la réaction globale et en formant le produit HBr . Il s'agit donc d'un mécanisme en chaîne et l'étape (1) est l'initiation, l'étape (4) la terminaison.

La boucle de propagation peut se réaliser indépendamment de l'initiation et de la terminaison, comme l'illustre pleinement le schéma suivant :



4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Étape 2 : La somme des équations des étapes de propagation conduit au bilan majeur $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$, qui est bien celui de la réaction globale. Le bilan mineur obtenu par la somme des équations des autres étapes, soit (1) + (4), est nul dans cet exemple.

Étape 3 : Par exemple, exprimons la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation de HBr : $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$.

Or, d'après le mécanisme : $\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = v_2 - v_{-2} + v_3 \implies v = \frac{1}{2}(v_2 - v_{-2} + v_3)$.



On aurait pu choisir aussi $v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$ ou $v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$, et cela doit conduire au même résultat.



Ne pas exprimer déjà les vitesses des actes élémentaires en fonction des concentrations, mais attendre de voir si l'égalité peut se simplifier.

Étape 4 : Appliquons l'AEQS aux IR radicalaires H^\bullet et Br^\bullet :

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 \implies v_2 - v_{-2} = v_3 \quad (\text{a})$$

$$\frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} \approx 0 = 2v_1 - v_2 + v_{-2} + v_3 - 2v_4 \quad (\text{b})$$

$$\implies \text{Par différence des équations (a) et (b) : } 2v_1 - 2v_4 = 0, \text{ soit } v_1 = v_4 \quad (\text{c})$$

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

Étape 5 : Reprenons l'expression de la vitesse de la réaction globale :

$$v = \frac{1}{2}(v_2 - v_{-2} + v_3) = \frac{1}{2}2v_3 = v_3 = k_3[\text{Br}_2][\text{H}^\bullet]$$

Il faut alors exprimer $[\text{H}^\bullet]$ en fonction des concentrations des autres espèces. Les équations (a) et (c) sont deux équations indépendantes où les concentrations en Br^\bullet et H^\bullet apparaissent, donc il est possible d'en sortir $[\text{H}^\bullet]$:

$$\begin{cases} v_2 = v_{-2} + v_3 \\ v_1 = v_4 \end{cases} \implies \begin{cases} k_2[\text{H}_2][\text{Br}^\bullet] = k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}^\bullet] + k_3[\text{Br}_2][\text{H}^\bullet] \\ k_1[\text{Br}_2] = k_4[\text{Br}^\bullet]^2 \end{cases} \implies$$

$$[\text{Br}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{Br}_2] \text{ et}$$

$$[\text{H}^\bullet] = \frac{k_2[\text{H}_2]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]}[\text{Br}^\bullet] \implies [\text{H}^\bullet] = \frac{k_2[\text{H}_2]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{Br}_2]$$

$$\text{D'où : } v = k_3[\text{Br}_2][\text{H}^\bullet] = k_3[\text{Br}_2] \frac{k_2[\text{H}_2]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{Br}_2]$$

4) Mécanismes réactionnels

3) Différents types de mécanismes réactionnels

$$\Rightarrow v = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2} [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}}$$

On retrouve donc la loi de vitesse expérimentale avec $k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$ et $k' = \frac{k_{-2}}{k_3}$.