

# Fiche 1

## Étude mécanistique

### Ressources utilisées

- FOSSET PCSI
- SCHACCI : chapitre 5.6 pour les réactions en chaîne
- AMATORE, Actualité chimique 1998
- Sujet de concours, écrit de centrale, cinétique et polymères
- Fiche de M. LECONTE, De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel
- Fiche de M. LECONTE, Techniques d'analyse non-stationnaires en électrochimie ; pour un autre exemple que le mécanisme de la réaction de HECK

### Introduction

Une leçon « Étude mécanistique » ou « Mécanistique » (ou encore « Mécanismes ») peut se placer à deux niveaux. Le premier niveau est la première année de licence ou PCSI, développée en premier lieu. En second lieu est développée la partie sur la mécanistique abordable à un niveau de L3 : l'idée est d'y étudier la cinétique (loi de vitesse et/ou mécanismes) sur des exemples plus compliqués que ceux de la première année, qui portent sur des notions vues en deuxième ou troisième année de licence (polymérisation, cycles catalytiques...).

# Mécanistique, niveau L1

## 1.1 De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel

### 1.1.1 Aspects énergétiques

### 1.1.2 Mécanismes réactionnels

Séquence ouverte

Séquence fermée

## 1.2 Les approximations usuelles

### 1.2.1 La loi de vitesse

### 1.2.2 Approximation des (pré)-équilibres rapides

**Remarque** Souvent utilisé en cinétique hétérogène, modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD notamment.

### 1.2.3 Étape cinétiquement déterminante

L'étape cinétiquement déterminante est l'étape la plus lente dans un mécanisme. La vitesse de réaction est alors égale à la vitesse associée à l'étape cinétiquement déterminante.

### 1.2.4 Approximation des états quasi-stationnaires

*Ou principe de Bodenstein.*

L'approximation des états quasi-stationnaires permet de simplifier l'écriture d'une loi de vitesse pour un mécanisme complexe. Elle suppose que pour certains composés intervenant dans le mécanisme, la variation de ces composés varie de façon négligeable. Cela se justifie particulièrement pour les intermédiaires réactionnels instables, très réactifs (comme les radicaux par exemple), pour lesquels  $v_{\text{disparition}} \gg v_{\text{apparition}}$ . On écrit alors que la variation de la concentration de l'espèce considérée est nulle, et on l'exprime en fonction des différentes vitesses d'apparition et de disparition à l'aide du mécanisme.

**Exemple** Parmi les exemples classiques de détermination par le calcul des lois de vitesse :

- la formation de HBr, faisant intervenir des ordres non entiers et des ordres initiaux, *cf.* MOSTAFAVI p. 29 ;
- modèles de catalyse, simple ou MICHAELIS-MENTEN.

## 1.3 Les méthodes expérimentales utiles

Pour déterminer les ordres de réaction... voir autre fiche.

# Mécanistique, niveau L3

## Pré-requis :

- Cinétique formelle (loi de vitesse, catalyse) [L1]
- Mécanistique (AEQS, ECD) [L1]
- Réactions radicalaires [L2]
- Macromolécules, polymères, polymérisation [L2]
- Couplages pallado-catalysés [L3]
- Techniques électrochimiques d'analyse : voltampérométrie cyclique [L3]
- Cycles catalytiques [L2]

## Introduction pédagogique

La leçon est placée au niveau L3 pour réinvestir de nombreuses notions, en particulier les notions de cinétique formelle, l'établissement d'une loi de vitesse ou d'un mécanisme qui n'ont pas été revues depuis la L1.

En L1, le cadre des exemples étudiés est généralement simple. Dans cette leçon, on va complexifier l'étude avec une première partie sur la polymérisation en chaîne - détermination de la loi de vitesse - et une seconde partie sur les cycles catalytiques et la détermination précise du mécanisme par une expérience de voltampérométrie cyclique.

## Difficultés

- application de l'AEQS en séquence fermée pour la polymérisation : on doit considérer de nombreuses espèces ;
- le mécanisme qui est vu en cours et appris par les élèves n'est pas toujours le mécanisme réel, en particulier en chimie organométallique, forte dépendance en les conditions opératoires.

En TD : catalyse enzymatique (complexification du modèle de Michaelis-Menten : multi-site, inhibiteur) qui sont de très bons exemples pour l'application des approximations usuelles ! En TP, on pourrait revoir la détermination d'ordres de réaction, d'énergies d'activation (hydrolyse de tBuBr, modélisation avec Gaussian de l'approche des réactifs), exemples simples de mécanistique.

## Introduction

En L1, on a vu comment établir une loi de vitesse dans des cas simples et comment l'exploiter. On a également vu comment l'expérience pouvait valider des hypothèses sur un mécanisme réactionnel.

Entre temps, les mécanismes ont été décrits en chimie organique, en chimie des polymères et en chimie organométallique. On va justement étudier ces deux derniers domaines au travers de deux exemples.

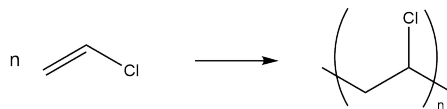
**Objectifs** Appliquer les outils de la mécanistique à des processus complexes (polymérisation, catalyse organométallique).

## 1.4 Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire

(à rappeler ou non...) Décrire et caractériser un mécanisme en chaîne, ici de polymérisation.

### 1.4.1 Description du mécanisme

**Cadre d'étude :** synthèse du PVC (polychlorure de vinyle)



Pour effectuer cette synthèse, on a besoin d'un amorceur, par exemple AIBN (Azobisisobutyronitrile), que l'on notera  $I_2$ . Le bilan de la formation du PVC est en réalité :



#### Projection

On peut décomposer le mécanisme en chaîne en les étapes suivantes.

**initiation :**



**propagation :**



**terminaison :**



On pourra donner le mécanisme de la dissociation de l'AIBN (formation de diazote gazeux). Pour chaque type d'étape (type car en réalité, il y a de nombreuses étapes de propagation et de terminaison), on prendra la même constante de vitesse :  $k_d$ ,  $k_a$ ,  $k_p$  et  $k_t$ .

**Remarque** Par ailleurs, on fera l'hypothèse qui se vérifie expérimentalement que dans le cas d'une terminaison avec deux chaînes de même longueur, la constante de vitesse est en fait  $\frac{k_t}{2}$ .

### 1.4.2 Détermination de la loi de vitesse

La vitesse de la réaction est :

$$r = -\frac{d[M]}{dt} = k_a[I^\bullet][M] + \sum k_p[M][IM_j^\bullet] \quad (1.4)$$

On effectue un certain nombre d'hypothèses pour déterminer la loi de vitesse :

— **hypothèse des chaînes longues** :  $k_a[I^\bullet][M] \ll \sum k_p[M][IM_j^\bullet]$  ;

— **AEQS** appliqué à  $I^\bullet$ ,  $IM^\bullet$  et  $IM_j^\bullet$ .

AEQS appliquée à  $IM^\bullet$  :

$$\frac{d[IM^\bullet]}{dt} = v_a - k_p[M][IM^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0. \quad (1.5)$$

AEQS appliquée à  $IM_j^\bullet$  :

$$\frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = v_a + k_p[M][IM_{j-1}^\bullet] - k_p[M][IM_j^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM_j^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0. \quad (1.6)$$

En sommant les équations sur  $j$ , on obtient :

$$\sum_j \frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = v_a - k_p[M][IM_n^\bullet] - k_t \left( \sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] \right)^2 \simeq 0. \quad (1.7)$$

Nouvelle hypothèse :  $n$  est grand. On peut donc supposer que  $[IM_n \bullet]$  est faible. Alors :

$$\sum_{i=1}^n [IM_i \bullet] = \sqrt{\frac{v_a}{k_t}} \quad (1.8)$$

Enfin, il ne nous manque qu'une information sur la vitesse d'initiation. AEQS appliquée à  $I^\bullet$  :

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = 2v_d - v_a = 2k_d[I_2] - v_a \simeq 0, \quad (1.9)$$

d'où

$$\sum_{i=1}^n [IM_i \bullet] \simeq \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} \quad (1.10)$$

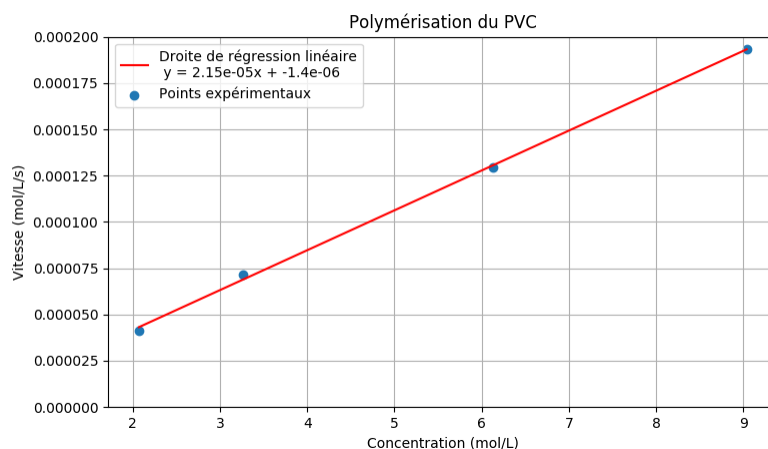
On en déduit l'expression de la loi de vitesse :

$$r = k_p[M] \sum [IM_j \bullet] \simeq k_p \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} [M] \quad (1.11)$$

On s'attend à une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au monomère M et d'ordre 1/2 par rapport à l'initiateur  $I_2$ .

On effectue une régression linéaire pour vérifier expérimentalement que l'hypothèse «  $n$  grand » est bien vérifiée (*projetée*), avec la concentration en initiateur,  $[I_2] = 2,3 \times 10^{-4}$  mol/L :

[M] (en mol/L)	9,04	6,13	3,26	2,07
$10^5 r$ (en mol/L/s)	19,35	12,92	7,15	4,15



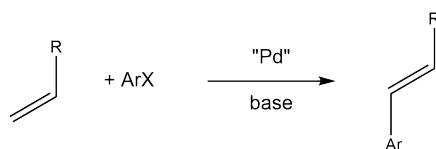
On obtient bien une droite linéaire de coefficient directeur  $K = 1,41 \times 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ .

**Remarque** En fonction du temps, effectuer le tracé avec Python devant les élèves.

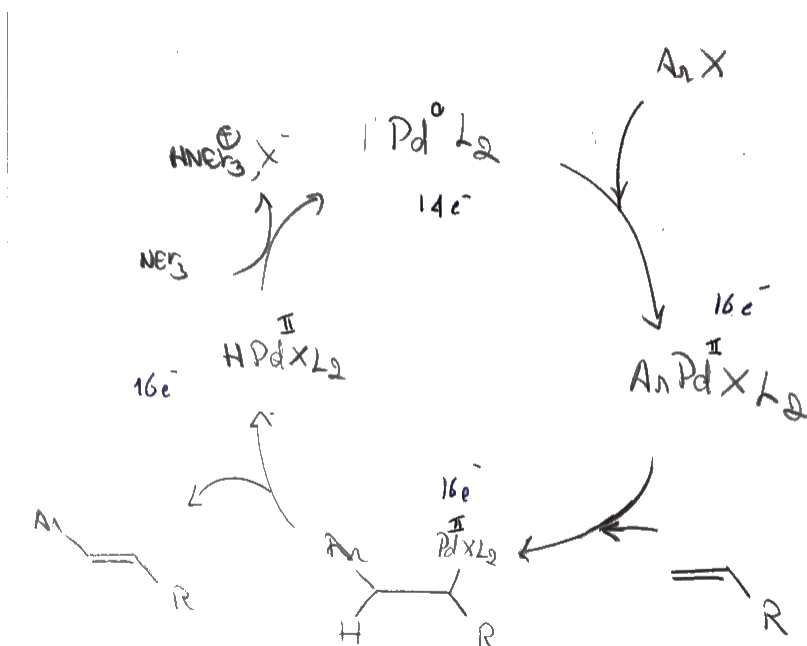
## 1.5 Apport de l'expérience pour l'étude de mécanisme

### 1.5.1 Mécanisme postulé de la réaction de Heck

Couplage de Heck :



On postule un mécanisme où le palladium est au degré d'oxydation 0 (*projeté*) :



*Commenter les étapes.*

Le palladium utilisé est généralement Pd(OAc)<sub>2</sub> en présence de PPh<sub>3</sub>. Cependant, Pd(OAc)<sub>2</sub> est au degré d'oxydation +II, il ne peut donc pas effectuer le cycle catalytique.

On utilise alors l'expérience pour déterminer le mécanisme réel de la réaction.

### 1.5.2 Étude par voltampérométrie cyclique

On étudie d'abord le mélange Pd(OAc)<sub>2</sub> + PPh<sub>3</sub>. On observe un pic de réduction qui correspond à la réduction d'un autre complexe que Pd(OAc)<sub>2</sub>, le complexe Pd(OAc)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Projection

Vague de réduction de la voltampérométrie cyclique du mélange. Attention, le graphe est en convention américaine!

On observe de plus que le courant de pic diminue au cours de temps. On en déduit que l'espèce Pd(OAc)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> n'est pas stable. Elle forme un autre complexe, où le palladium est au degré d'oxydation 0, dont on observe par ailleurs une vague d'oxydation.

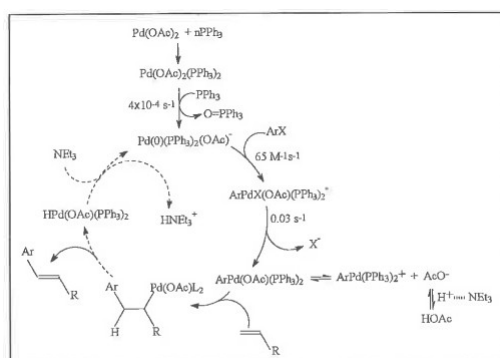
Projection

Vague d'oxydation de la voltampérométrie cyclique du mélange.

Cette vague d'oxydation disparaît en présence d'iodobenzène, ce qui conforte donc l'hypothèse qu'il s'agit d'un complexe au Pd au degré d'oxydation 0. Des études RMN complémentaires permettent de conclure sur la structure de ce complexe de degré d'oxydation 0 : [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)]<sup>-</sup>.

On s'intéresse ensuite à l'addition oxydante de PhI sur le complexe. Le pic d'oxydation précédemment observé disparaît en effet en présence de PhI. On peut en outre montrer que l'on obtient un pic d'oxydation correspondant à I<sup>-</sup>. Le complexe formé est alors : PhPd(OAc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Cela est confirmé par l'étude du mélange sans AcO<sup>-</sup> : il n'y a pas de réaction avec l'alcène.

On peut alors déterminer le mécanisme réel du couplage de Heck (*projeté*) :

FIGURE 1.1 – Mécanisme réel du couplage de Heck (**Source** : *Actualité chimique*).

## Conclusion

Projection

Bilan

L'étude des mécanismes réactionnels repose sur des hypothèses usuelles (ECD, AEQS, chaînes longues, ...) mais aussi sur l'expérience. C'est cette dernière qui permet de valider la loi de vitesse voire de déterminer les intermédiaires réactionnels formés.

## Questions et débrief

Questions	Réponses
<i>Mécanisme du couplage de Heck.</i>	
Quel est le produit du premier pic de réduction ?	On ne sait pas
Le mécanisme de la réaction de Heck a-t-il déjà été vu par les élèves ?	Oui en L3 (oui si pas celui-ci, un autre mécanisme de couplage palladocatalysé).
Quel message souhaite-t-on faire passer aux étudiants dans cet exemple ?	Les mécanismes que l'on est amenés à apprendre sont souvent simplifiés. Ils dépendent en fait du milieu réactionnel et on peut utiliser l'expérience pour les déterminer plus précisément.
<i>Réactions en chaîne.</i>	
Les élèves ont-ils déjà vu des réactions en chaîne ?	Oui, en L1 avec HBr par exemple. Le vocabulaire est normalement déjà connu.
Qu'est-ce que l'hypothèse des chaînes longues ?	$v_a \ll \sum_i v_{p,i}$ : on forme un grand nombre de chaînes intermédiaires pouvant réagir.
Qu'est-ce que la longueur de chaîne en cinétique ?	$l_c = \frac{v_p}{v_a}$ .
Parler de la différence entre bilan majeur et bilan mineur (primaire et secondaire).	Le bilan majeur conduit au produit d'intérêt. Les bilans mineurs conduisent à des sous-produits.
<i>Polymérisation en chaîne.</i>	

A quoi correspondent les terminaisons d'une polymérisation en chaîne ?	On peut obtenir une terminaison par addition ou combinaison : $I-M_{n-m}^{\bullet} + I-M_m^{\bullet} \longrightarrow I-M_n-I$ , ou par dismutation.
Comment est suivie la cinétique de la réaction ?	L'exemple est issu d'une fiche d'exercices sans plus de précisions...
Comment pourrait-on le faire ?	

*Polymères.*

Décrire le PVC.	Polymère ramifié (car synthèse radicalaire), thermoplastique (il se déforme en étant chauffé, car il s'agit d'un polymère amorphe). Il possède un très mauvais indice de polymérisation : on peut difficilement contrôler la longueur de ses chaînes.
Donner des exemples de polymères (semi-)cristallins.	Ils sont synthétisés par polymérisation anionique.
Citer d'autres amorceurs que l'AIBN.	$S_2O_8$ , les peroxydes (plus utilisés en TP).

La leçon était très agréable à écouter. Le plan est très original, ce qui est vraiment très bien. Par contre, il faut s'attendre à avoir plein de questions sur la voltampérométrie cyclique et les polymères.

Il faut bien dire en introduction pédagogique que les réactions en chaîne ont déjà été vues et donc le vocabulaire associé.

Il faut bien lire l'article de l'*Actualité chimique* pour bien comprendre toutes les étapes du mécanisme.

Si on avait placé cette leçon en L1, il aurait fallu davantage axer sur les mécanismes en chaîne, le vocabulaire, ... La leçon aurait alors été beaucoup moins calculatoire.