

Mécanismes réactionnels

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 29 décembre 2020

Support rédigé dans le cadre d'un cours particulier (1^{re} année de Polytech Lyon).

Mots-clés : réaction par stades, réaction en chaîne, AEQS, ECD, pré-équilibre rapide.

Pré-requis :

- Equilibres chimiques et constantes associées [L1]
- Définition d'un acte élémentaire [L1]
- Loi de vitesse [L1]
- Aspects énergétiques de la cinétique chimique [L1]

Objectifs :

- Reconnaître un intermédiaire, un réactif et un produit dans un mécanisme réactionnel ;
- Reconnaître un mécanisme par stade ou un mécanisme par étape ;
- Déterminer la loi de vitesse d'une réaction composée, en justifiant les éventuelles approximations utilisées.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : **]
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période* [Niveau : *]
- Schott, *Chimie : PCSI, MPSI tout-en-un* [Niveau : *]
- Programme officiel de la classe de PCSI

Plan

I - Les différents types de réactions composées	1
A/ Réactions en séquence ouverte	1
B/ Réactions en séquence fermée	1
II - Détermination de la loi de vitesse d'une réaction complexe	2
A/ Expression de la vitesse de formation d'un composé	2
B/ Approximation de l'étape cinétiquement déterminante	2
C/ Approximation des états quasi-stationnaires	3
D/ Pré-équilibre rapide	4

Introduction

Dans le cours précédent, on a défini le mécanisme réactionnel :

Définition – Mécanisme réactionnel : succession d'actes élémentaires qui composent une réaction chimique.

On va dans ce cours chercher à caractériser les différents mécanismes réactionnels et déterminer la loi de vitesse associée. On se focalise sur les systèmes fermés, isothermes, isochores en solution aqueuse.

I - Les différents types de réactions composées

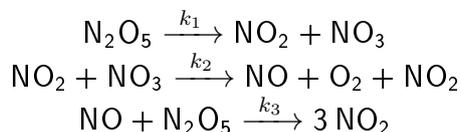
A/ Réactions en séquence ouverte

Définition – Séquence ouverte ou réaction par stades : chaque intermédiaire réactionnel formé est consommé dans l'étape suivante et n'est pas régénéré.

L'équation-bilan est obtenue par simple addition des actes élémentaires composant la réaction composée.

Exemple – Décomposition du pentaoxyde de diazote : $N_2O_5 = 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2$.

Le mécanisme de cette réaction est :



En sommant les trois actes élémentaires, on obtient deux fois l'équation-bilan ci-dessus.

B/ Réactions en séquence fermée

Définition – Séquence fermée ou réaction en chaîne : au moins un des intermédiaires réactionnels est formé, consommé puis reformé.

Les réactions en chaîne sont constituées de 3 étapes :

1. **amorçage (ou initiation)** : création du premier intermédiaire réactionnel ;
2. **propagation** : transformation progressive des réactifs en produits par formation et consommation d'intermédiaires réactionnels ;
3. **terminaison** : consommation des derniers intermédiaires réactionnels.

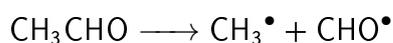
Chacune de ces étapes peut être composée de plusieurs actes élémentaires.

Pour déterminer à quelle étape correspond chaque acte élémentaire, il faut d'abord repérer les différents intermédiaires réactionnels qui sont formés, consommés puis reformés dans le mécanisme.

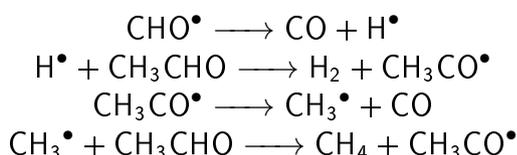
Exemple – Thermolyse de l'éthanal : $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$

Le mécanisme de cette réaction est :

1. amorçage :



2. propagation :



3. terminaison :



Les intermédiaires réactionnels formés, consommés puis reformés sont CH_3^\bullet et $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$.

II - Détermination de la loi de vitesse d'une réaction complexe

A/ Expression de la vitesse de formation d'un composé

La vitesse de formation d'un composé A v_A au cours d'une réaction complexe est la somme des vitesses de formation de ce composé auxquelles on soustrait les vitesses de disparition au cours des actes élémentaires composant la réaction complexe :

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = \sum_i \nu_{A,i} v_i \quad (1)$$

pour un système chimique en solution aqueuse et isochore, avec $[A]$ la concentration de A, $\nu_{A,i}$ le coefficient stœchiométrique algébrique associé à A dans l'acte élémentaire i et v_i la vitesse de l'acte élémentaire i .

Exemple – Décomposition du pentaoxyde d'azote

La vitesse de formation de NO_2 s'exprime :

$$v_{\text{NO}_2} = v_1 + 3v_3 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + 3k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \quad (2)$$

Pour ce type de réaction, la loi de vitesse est complexe car de nombreuses variables sont couplées. Il est nécessaire de recourir à des approximations pour simplifier son expression et aisément modéliser la cinétique de la réaction chimique.

B/ Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Considérons la réaction : $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$.

Si $k_1 \ll k_2$, c'est-à-dire si la première étape est bien plus lente que la seconde, on peut faire l'**approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ECD)**. La

durée de la réaction est essentiellement déterminée par la durée de cette étape lente (la seconde étape est considérée comme instantanée : dès que B est formé, il est aussitôt converti en C). Alors, la vitesse de la réaction est égale à celle de la première étape.

L'étape cinétiquement déterminante s'observe sur le profil réactionnel (figure 1) : l'énergie associée au premier état de transition est bien plus grande que celle du second.

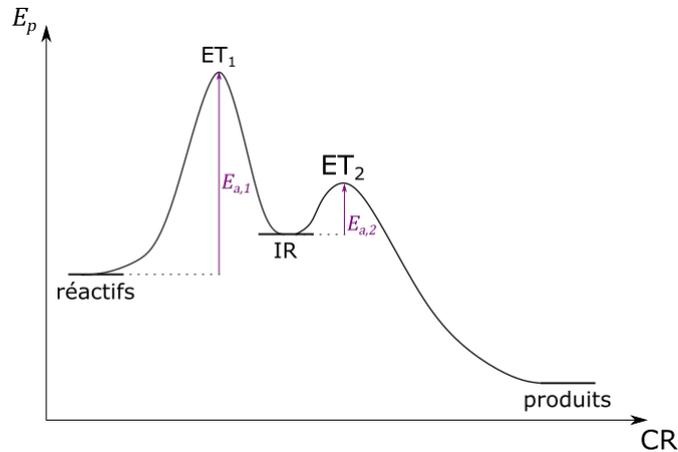


Figure 1 – Profil énergétique de la réaction composée présentant une étape cinétiquement déterminante, ici la première étape.

Exemple – Solvolysse de $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

La première étape est cinétiquement déterminante. On en déduit la vitesse de la réaction :

$$v \simeq v_1 = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \quad (3)$$

C/ Approximation des états quasi-stationnaires

Définition – Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) : si un intermédiaire réactionnel est formé lentement et rapidement consommé, on peut dire que très rapidement après le début de la réaction sa concentration reste constante :

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} = 0 \quad (4)$$

On en déduit une relation sur les vitesses des différentes étapes faisant intervenir cet intermédiaire réactionnel :

$$0 = v_{\text{IR}} = \sum_i \nu_{\text{IR},i} v_i \quad (5)$$

On peut alors obtenir une loi de vitesse simplifiée pour cette réaction composée.

Exemple – Décomposition du pentaoxyde d'azote

On peut appliquer l'AEQS à NO_3 et NO .

Pour NO_3 :

$$0 = v_1 - v_2 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (6)$$

Pour NO :

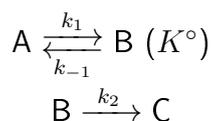
$$0 = v_2 - v_3 = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \quad (7)$$

On en déduit que $v_1 = v_2 = v_3$. Alors, la loi de vitesse de la réaction s'exprime :

$$v = -\frac{d[[\text{N}_2\text{O}_5]]}{dt} = -v_1 - v_3 = -2v_1 = 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (8)$$

D/ Pré-équilibre rapide

Considérons la réaction :



Définition – Pré-équilibre rapide : première étape du mécanisme si rapide que l'état d'équilibre final est déjà atteint.

Cela signifie que la vitesse de la réaction dans le sens direct est égale à celle dans le sens indirect :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[A] = k_{-1}[B] \quad (9)$$

On peut ensuite faire le lien avec la constante d'équilibre :

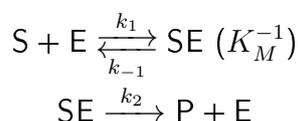
$$K^\circ = \frac{[B]}{[A]} \quad (10)$$

Ainsi :

$$K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (11)$$

Exemple – Catalyse enzymatique – Modèle de Michaelis-Menten

Les catalyseurs naturels du vivant sont les enzymes. Il s'agit de protéines ayant une très grande spécificité vis-à-vis de certains substrats. Michaelis et Menten ont proposé ce mécanisme pour la catalyse enzymatique :



ES est un intermédiaire réactionnel, appelé complexe enzyme-substrat. P est le produit de cette réaction.

On exprime la vitesse d'apparition du produit :

$$r = v_2 = k_2[\text{ES}] \quad (12)$$

On cherche à exprimer [ES]. Pour cela, on utilise l'hypothèse de pré-équilibre rapide :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[\text{E}][\text{S}] = k_{-1}[\text{ES}] \quad (13)$$

Donc

$$[\text{ES}] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{E}] [\text{S}] = \frac{1}{K_M} [\text{E}] [\text{S}] \quad (14)$$

et

$$r = \frac{1}{K_M} [\text{E}] [\text{S}] \quad (15)$$