

Cinétique chimique et mécanismes réactionnels

Thibault Fogeron

Pour toute question n'hésitez pas à me contacter à l'adresse mail suivante :

thbault.fogeron@ens-lyon.fr

Ce cours est inspiré des cours de Mme Delebassée (La Martinière Monplaisir) et du polycopié de cours de Marie Victor.

L'écriture d'une réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ traduit un bilan **macroscopique** qui nous fournit des informations sur la stœchiométrie de la réaction. Cependant, en général, ce bilan ne traduit pas la réalité à l'échelle moléculaire. Les réactions qui se déroulent à l'échelle **microscopique** (ou moléculaire) sont appelées des réactions élémentaires.

Établir un mécanisme réactionnel associé à un bilan macroscopique consiste à trouver la succession de réactions élémentaires permettant de passer des réactifs aux produits du bilan.

I) Réactions élémentaires

1) Définitions

Une réaction élémentaire est une réaction dont l'écriture traduit exactement la réalité à l'échelle moléculaire. Elle se déroule en **une seule étape** par **un choc efficace** entre les réactifs.

La **molécularité** d'une réaction élémentaire est le nombre d'entités qui interviennent en tant que réactif.

Exemples :

- Une réaction monomoléculaire comme : $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3 \cdot$ à une molécularité de 1.
- La réaction inverse $2 \text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$ présente quant à elle une molécularité de 2.

2) Propriétés

Nous allons voir quelques conditions nécessaires mais non suffisantes pour qu'une réaction soit élémentaire.

Molécularité :

La probabilité d'une rencontre simultanée entre plusieurs réactifs diminue très fortement quand le nombre de molécules impliquées augmente. Ainsi, la molécularité d'une réaction élémentaire est au **maximum égale à 3** (et souvent égale à 1 ou 2).

Coefficient stœchiométrique :

Ils doivent être entier (on ne peut pas faire réagir une demi-molécule ...) et ils sont fixés.

Ainsi, si la réaction $A + B \rightarrow C$ est une réaction élémentaire la réaction $2A + 2B \rightarrow C$ n'est pas une réaction élémentaire.

Changement maximal de structure

Dans une réaction élémentaire on peut avoir au maximum une rupture et une formation de liaison.

Ordre de réaction :

Une réaction élémentaire suit la **loi de Van't Hoff** : les ordres partiels des réactifs sont égaux à leurs coefficients stœchiométriques dans l'écriture de la réaction.



La réciproque n'est pas vraie, ce n'est pas parce qu'une réaction suit la loi de Van't Hoff qu'il s'agit d'une étape élémentaire.

II) Mécanismes réactionnels et profils énergétiques

1) Représentation énergétique d'une réaction

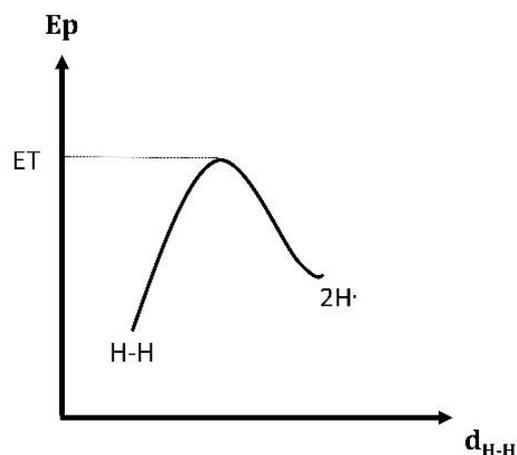
Les atomes exercent entre eux des interactions électrostatiques. On définit ainsi **l'énergie potentielle** d'un système constitué de plusieurs atomes :

- E_p dépend de la position relative entre les atomes
- E_p est défini à une constante près
- E_p est d'autant plus basses que le système est stable

On peut alors traduire une réaction chimique par l'évolution de son énergie au cours de la réaction.

Considérons dans un premier temps une réaction simple : $H_2 \rightarrow 2 H \cdot$.

La rupture homolytique de la liaison correspond à un éloignement à l'infini des deux atomes d'hydrogène. Au cours de la dissociation le système va passer d'un état très stable (molécule de H_2) à un état moins stable (deux atomes d'hydrogène isolés). Entre ces deux états le système va passer par un maximum d'énergie appelé **état de transition** (noté ET). On a le diagramme d'énergie suivant :

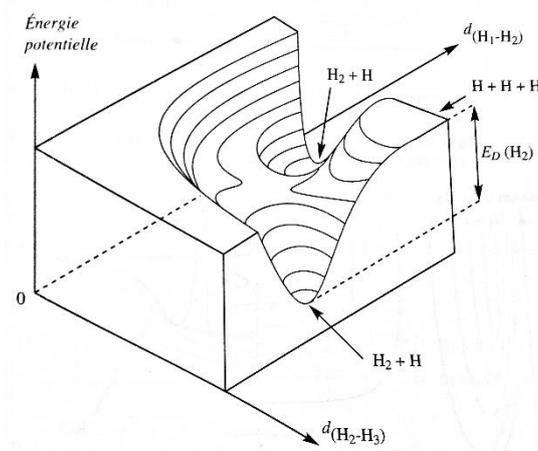


2) Coordonnée de réaction

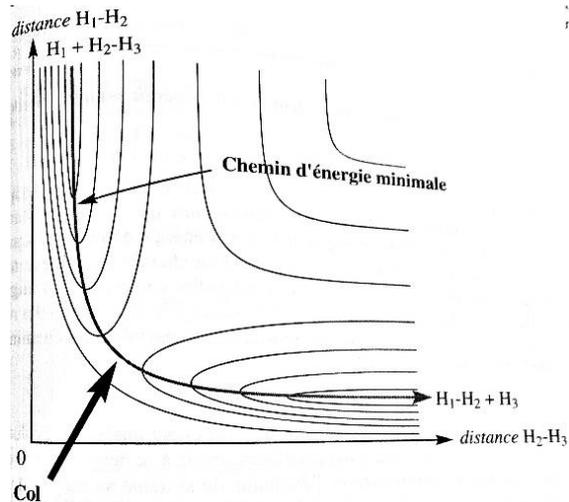
Dans l'exemple précédent l'évolution de la réaction pouvait être assez simplement traduite par l'évolution de la distance entre les deux atomes d'hydrogène. En général, il est plus difficile de trouver un paramètre géométrique unique pertinent qui permette de traduire l'évolution d'une réaction.

Considérons par exemple la réaction de substitution d'un atome d'hydrogène de H_2 par un autre atome d'hydrogène : $H_1 + H_2 - H_3 \rightarrow H_1 - H_2 + H_3$

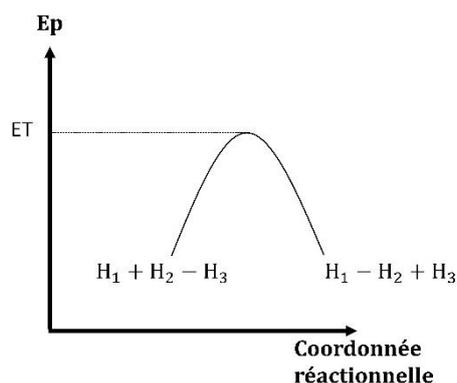
En considérant une approche linéaire on a maintenant deux distances qui vont évoluer au cours de la réaction : $d_{H_1-H_2}$ et $d_{H_2-H_3}$. On devrait donc passer à la représentation en trois dimensions suivante :



Pour passer de l'état réactif à l'état produit le système va passer par l'état d'énergie le plus bas possible, c'est-à-dire par un col dans la représentation ci-dessus. On peut représenter le chemin parcouru en regardant « par-dessus » l'évolution en énergie :



Enfin pour revenir à une représentation simple on peut représenter l'évolution de l'énergie potentielle, le long de ce chemin d'énergie minimale :



L'abscisse utilisée est une combinaison des distances $d_{H_1-H_2}$ et $d_{H_2-H_3}$, on l'appelle **coordonnée de réaction**.

La **coordonnée de réaction** représente l'ensemble des paramètres géométriques d'un système (angles de liaisons, distances entre atomes ...) qui permettent de passer d'un état réactif à un état produit en passant par un chemin de minimum d'énergie.

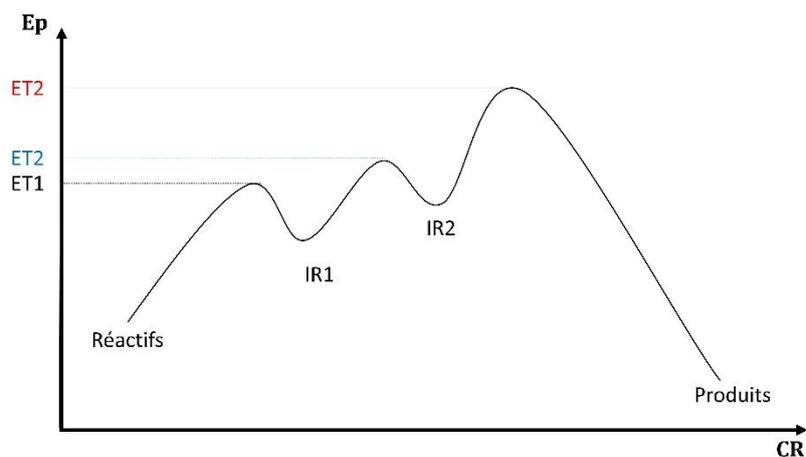
Remarques :

- Dans l'exemple précédent la coordonnée de réaction est la distance $d_{H_2-H_3}$ au début de la réaction et la distance $d_{H_1-H_2}$ en fin de réaction.
- Pour la plupart des réactions la coordonnée de réaction est définie de manière abstraite sans se préoccuper des paramètres exacts qui pourraient la composer.

3) Profil énergétique et intermédiaires réactionnels

Une réaction complexe est composée d'une succession de réactions élémentaires. Ces réactions peuvent conduire à la formation de produits qui sont consommés dans une étape suivante. On parle alors d'**intermédiaire réactionnel**. Ce sont des molécules **isolables** qui n'apparaissent pas dans le bilan global de la réaction.

On peut utiliser la représentation énergétique suivante :



Les notions à retenir de ce type de diagramme sont les suivantes :

- Une étape élémentaire passe par un maximum local d'énergie, un **état de transition**, il ne s'agit pas d'une espèce chimique mais de **l'énergie du système maximale** au cours d'une étape élémentaire.
- Il peut arriver qu'on essaye d'associer une représentation des molécules du système ayant l'énergie de l'état de transition. On parle alors de **complexe activé**, il ne s'agit **pas d'une molécule isolable** mais simplement d'une **représentation possible** des réactifs à cette énergie.
- À chaque minimum local, on peut associer un **intermédiaire réactionnel**. Il s'agit d'une molécule **isolable** et dans la structure est certaine.
- La différence d'énergie entre l'état de transition et les réactifs correspondant est **l'énergie d'activation** de la réaction considérée (cf. Loi d'Arrhenius).

III) Détermination de mécanismes réactionnels

1) Comment établir un mécanisme

La détermination d'un mécanisme réactionnel se fait en deux temps.

Une **phase expérimentale** dans laquelle des analyses sont réalisées en cours de réactions afin de déterminer la présence d'éventuels intermédiaires réactionnels. Dans cette phase les ordres de réactions vis-à-vis des réactifs et produits sont également déterminés.

Une **phase de modélisation** dans laquelle on propose un mécanisme réactionnel en accord avec les observations expérimentales.

2) Approximations usuelles utilisées dans le traitement cinétique des mécanismes réactionnels

Étape cinétiquement déterminante :

Lorsque dans un mécanisme réactionnel un acte élémentaire est beaucoup plus lent que les autres, il impose sa vitesse à toutes les étapes. On parle d'**étape cinétiquement déterminante (ECD)**. La vitesse globale de la réaction est approximé à la vitesse de cette étape.

Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) :

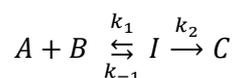
Si au cours d'une étape un intermédiaire (I) est formé lentement et consommé rapidement, il ne s'accumulera pas dans le milieu, après **un temps d'induction** sa concentration dans le milieu sa concentration sera constante on aura :

$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

En pratique, on appliquera l'AEQS à tous les intermédiaires réactionnels sauf mention contraire dans l'énoncé.

Approximation du pré-équilibre établi :

Supposons la situation suivante :



Avec $k_2 \ll k_1; k_{-1}$, la transformation de I en C étant très lente on peut considérer que l'équilibre entre les réactifs et l'intermédiaire réactionnel à le temps de s'établir.

On a donc $v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[A][B] = k_{-1}[I]$ ou encore $K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

Nous allons maintenant appliquer ces principes à différents types de mécanismes.

IV) Réactions par stade

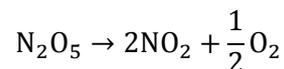
1) Définition

Il s'agit d'une succession d'étapes élémentaires se déroulant toujours dans le même ordre, tel qu'un intermédiaire réactionnel crée lors d'une étape est consommé au cours d'une autre étape.

La somme des étapes élémentaires redonne le bilan global de la réaction.

2) Exemple exploitant l'AEQS

Soit la réaction de décomposition du pentoxyde de diazote en phase gazeuse :



On propose le mécanisme suivant :

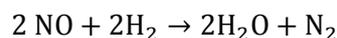


Montrer que le mécanisme est en accord avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 .

Exprimer la constante k en fonction des constantes k_1, k_{-1}, k_2 et k_3 .

3) Exemple exploitant l'AECD

Soit la réaction suivante :



La loi de vitesse expérimentale est $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

Retrouver ce résultat à partir du mécanisme suivant :



IV) Réactions en chaîne

1) Définition et mécanisme général

Les produits sont formés par la répétition cyclique d'un maillon de chaîne au cours duquel un centre actif (ou porteur de chaîne) est consommé par un acte élémentaire et régénéré par un autre.

On distingue les réactions **en chaîne droite** pour lesquelles un centre actif ne donne naissance qu'à un seul centre actif. Et les réactions **en chaîne ramifiée** pour lesquelles un centre actif donne naissance à plusieurs centres actifs. Cette multiplication de centres actifs entraîne une accélération de la réaction qui peut devenir explosive.



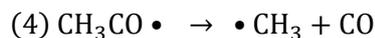
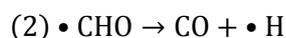
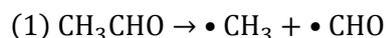
On ne peut pas toujours écrire un bilan global de réaction faisant intervenir toutes les espèces mises en jeu. C'est pourquoi on part souvent pour l'étude cinétique d'un tel mécanisme de la vitesse de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit

On distingue 4 étapes (ou 3) dans ce type de mécanisme :

- L'**amorçage** qui correspond à la création du premier porteur de chaîne.
- Le **transfert** (facultatif) : Un centre actif est transformé en un autre centre actif
- La **propagation** qui correspond à la consommation des réactifs pour donner les produits avec l'intervention des porteurs de chaîne qui seront régénérés au cours du processus. Pour un mécanisme en chaîne droite la somme des étapes de propagation doit donner le bilan de la réaction.
- La **terminaison** qui correspond à la consommation des porteurs de chaînes pour donner des espèces qui ne sont plus réactives.

2) Exemple de mécanisme en chaîne simple

En phase gazeuse, sous l'effet de la chaleur l'éthanal se décompose en méthane et en monoxyde de carbone. Un mécanisme possible est :



Les constantes de vitesse sont notées respectivement k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 et k_6 .

Reconnaître la nature des différentes étapes.

En appliquant l'AEQS aux radicaux libres établir l'expression de la vitesse de disparition de l'éthanal en fonction des constantes de vitesse et de la concentration en éthanal.

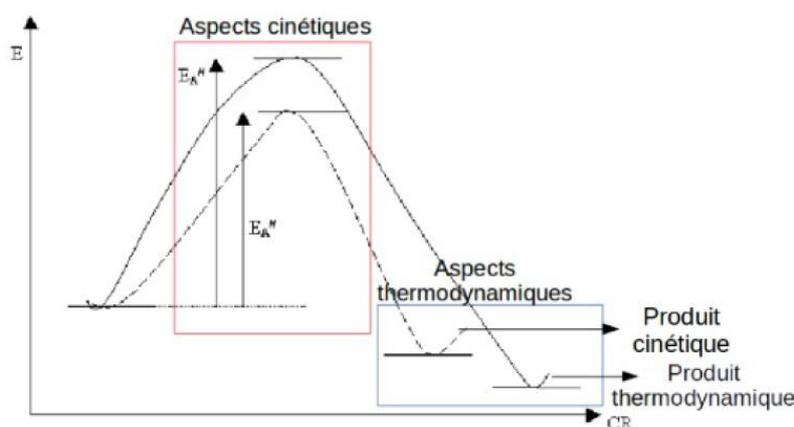
La réaction possède-t-elle une ordre ?

V) Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

1) Problématique

Si à une réaction peut conduire à deux produits différents on peut soit favoriser la formation du produit le plus stable, soit favoriser la formation du produit obtenu le plus rapidement. Dans le premier cas on parle de **contrôle thermodynamique**, dans le second de **contrôle cinétique**.

On peut résumer cela par le diagramme énergétique suivant :



Remarques :

Le produit cinétique peut également être le produit thermodynamique.

Une grande majorité des réactions de chimie organique sont sous contrôle cinétique.

2) Favoriser l'un des contrôles

Pour que la réaction soit sous **contrôle thermodynamique** il faut que l'équilibre entre réactifs et produits puisse s'établir. Pour cela il faut apporter assez d'énergie au système, donc travailler à **haute température**, et **travailler sur des temps longs**.

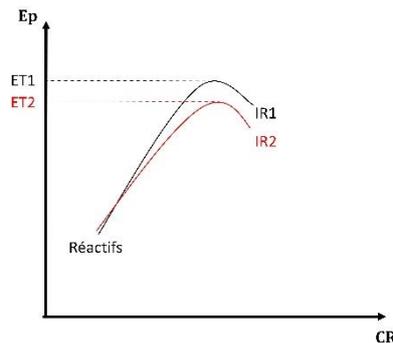
Au contraire pour favoriser le **contrôle cinétique** il faut que les réactions soient limitées par leur énergie d'activation. Il faut donc travailler à **basse température** et sur des **temps courts**.

3) Contrôle cinétique et postulat d'Hammond

La vitesse de formation d'un produit sous contrôle cinétique est dépendante de l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante. Cependant, il n'est pas évident d'avoir accès à cette énergie expérimentalement. Pour raisonner on peut utiliser le **postulat d'Hammond** :

Lorsque deux états, par exemple un état de transition et un intermédiaire instable, se succèdent dans un processus réactionnel et ont presque la même énergie, alors leur interconversion ne nécessite qu'une faible réorganisation des structures moléculaires.

Autrement dit la structure du complexe activé est proche de celle d'un intermédiaire réactionnel peu stable. Ainsi, si une réaction peut conduire à la formation de deux intermédiaires réactionnels moins stables que les réactifs (cf. schéma ci-dessous) les états de transition seront dans le même ordre énergétique que les intermédiaires réactionnels. Ainsi, l'intermédiaire réactionnel le plus stable sera formé le plus rapidement et conduira au produit majoritaire.



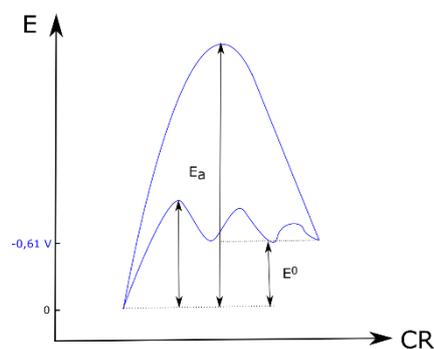
V) Cinétique chimique et catalyse

1) Aspect énergétique de la catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique dans le milieu réactionnel où il est introduit sans intervenir dans le bilan global de cette réaction. Il est donc consommé puis régénéré au cours de la réaction.

Un catalyseur ne modifie pas les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction, c'est-à-dire que la constante de réaction n'est pas modifiée. Les états énergétiques des réactifs et des produits sont inchangés. Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction défavorable thermodynamiquement, il ne peut qu'accélérer une réaction trop lente.

D'après la loi d'Arrhenius, la constante de vitesse est augmentée si l'énergie d'activation diminue. Pour cela, il faut donc réussir à stabiliser l'état de transition : c'est le rôle du catalyseur. On peut donc représenter un diagramme d'énergie en absence et en présence d'un catalyseur :



On observe à l'aide d'un tel diagramme que le catalyseur accélère la vitesse de la transformation directe et de la transformation inverse : l'état d'équilibre n'est pas modifié.

Près de 90 % que réactions industrielles sont catalysées !

2) Modes de catalyse

On distingue trois grands types de catalyse :

- la **catalyse homogène** : les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase physique (gaz ou liquide). L'avantage de ce type de catalyse est que toutes les molécules de catalyseurs sont disponibles et qu'il est facile de mettre en contact le catalyseur et les réactifs mais le catalyseur est difficilement recyclable.
- la **catalyse hétérogène** : les réactifs et le catalyseur sont dans deux phases physiques différentes. Le plus souvent, le catalyseur est sous forme solide ce qui permet de le récupérer plus facilement à la fin de la transformation. Cependant, seule la surface du catalyseur est disponible pour catalyser la réaction et la mise en contact peut s'avérer difficile.
- la **catalyse enzymatique** : le catalyseur est une enzyme. Cela permet d'avoir des transformations avec des vitesses très élevées ainsi que très sélectives. Cependant, pour utiliser ce type de catalyseur, il faut se placer dans des conditions bien particulières, proche de celles rencontrées en milieux biologiques : solvant, pH, température...

On dit d'un catalyseur qu'il est **sélectif** s'il oriente la réaction et qu'il permet d'obtenir un produit plutôt qu'un autre.