

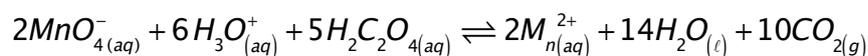
VITESSE DES REACTIONS A L'ECHELLE MOLECULAIRE: MECANISME REACTIONNEL

« A mathematician may say anything he pleases, but a physicist must be at least partially sane »
Josiah Willard Gibbs

I - TRANSFORMATION CHIMIQUE ET ACTE ELEMENTAIRE

1.1 Acte (ou processus) élémentaire

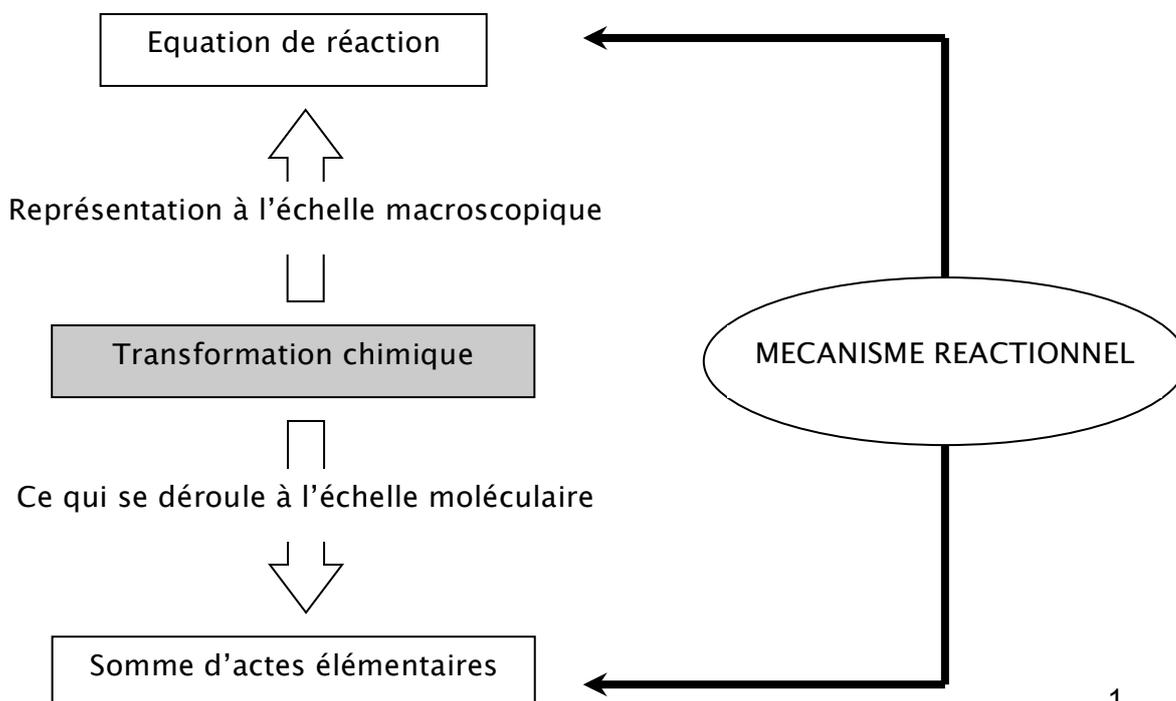
Considérons l'équation de réaction suivante :



Elle représente un bilan, elle symbolise la transformation chimique à l'échelle macroscopique. Si cette équation de réaction représentait ce qu'il se passe à l'échelle des molécules, elle traduirait la rencontre simultanée de treize ions et molécules au même endroit au même instant, cela est **hautement improbable**.

L'équation d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire.

Définition : Un **acte (ou processus) élémentaire** est une réaction se déroulant au niveau moléculaire en **une seule étape**, c'est-à-dire sans formation d'espèces chimiques intermédiaires et qui ne met en jeu **qu'une, deux ou plus rarement trois molécules**.



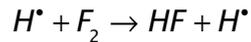
1.2 Conditions de bases pour qu'un acte élémentaire puisse avoir lieu (sujet vaste de la théorie des collisions)

a) Critère 1 : Les molécules doivent entrer en collision

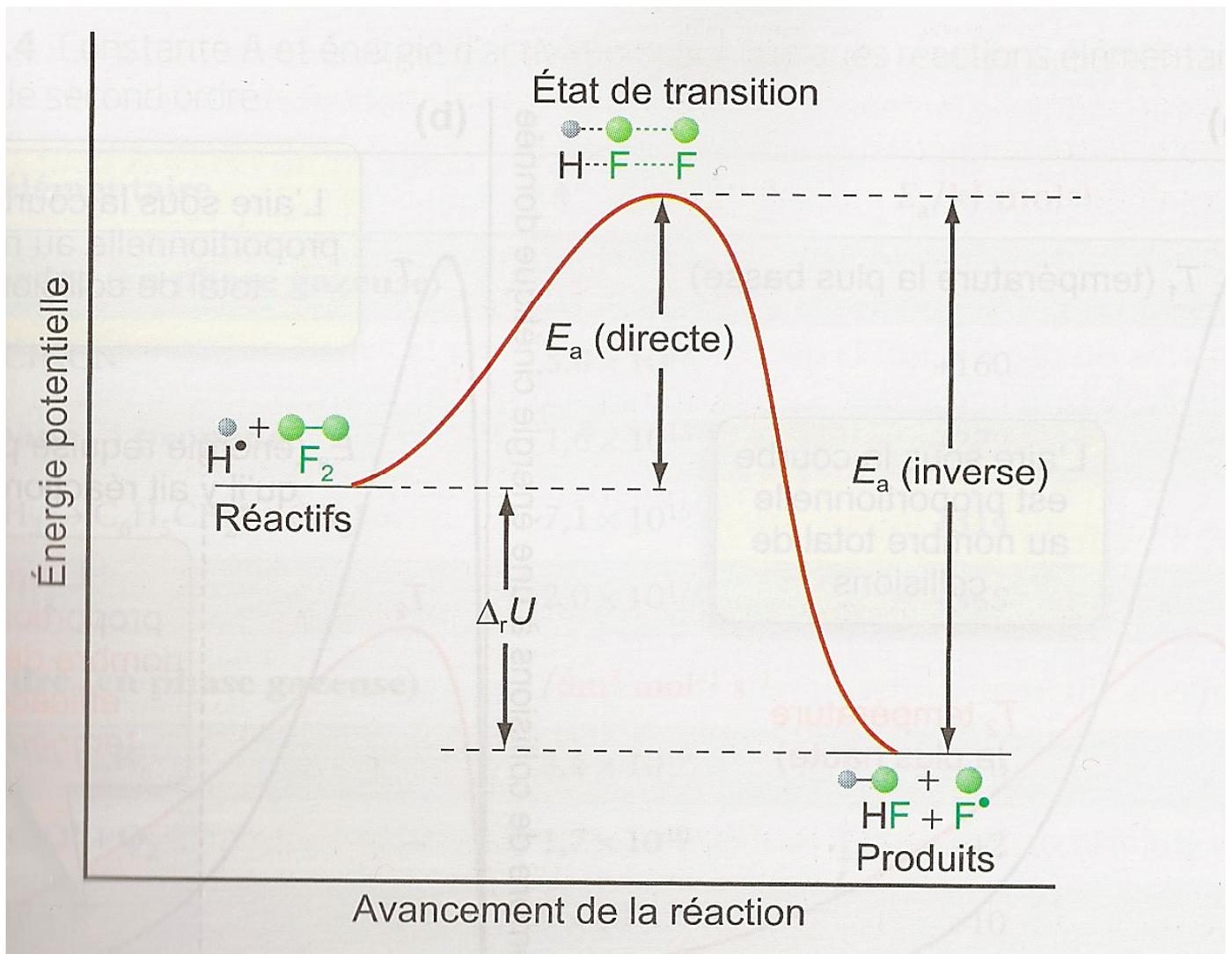
Pour que des molécules puissent réagir, il faut qu'elles se rencontrent. Il faut donc que leur concentration soit suffisante. L'augmentation de la concentration des réactifs va augmenter la vitesse de l'acte élémentaire.

b) Critère 2 : Les molécules se heurtant doivent posséder une énergie minimale

Soit l'acte élémentaire suivant :



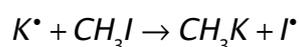
Notons quelques remarques sur l'écriture d'un acte élémentaire. Tout d'abord, on utilise le symbole \rightarrow à la place de $=$. Ensuite comme l'on travaille à l'échelle de la molécule, il n'est plus nécessaire d'indiquer l'état physique des réactifs par (ℓ) , (aq) ou (g) . En effet, pour une molécule, l'état physique n'a pas de sens. Le symbole \bullet représente un électron célibataire, nous en reparlerons.



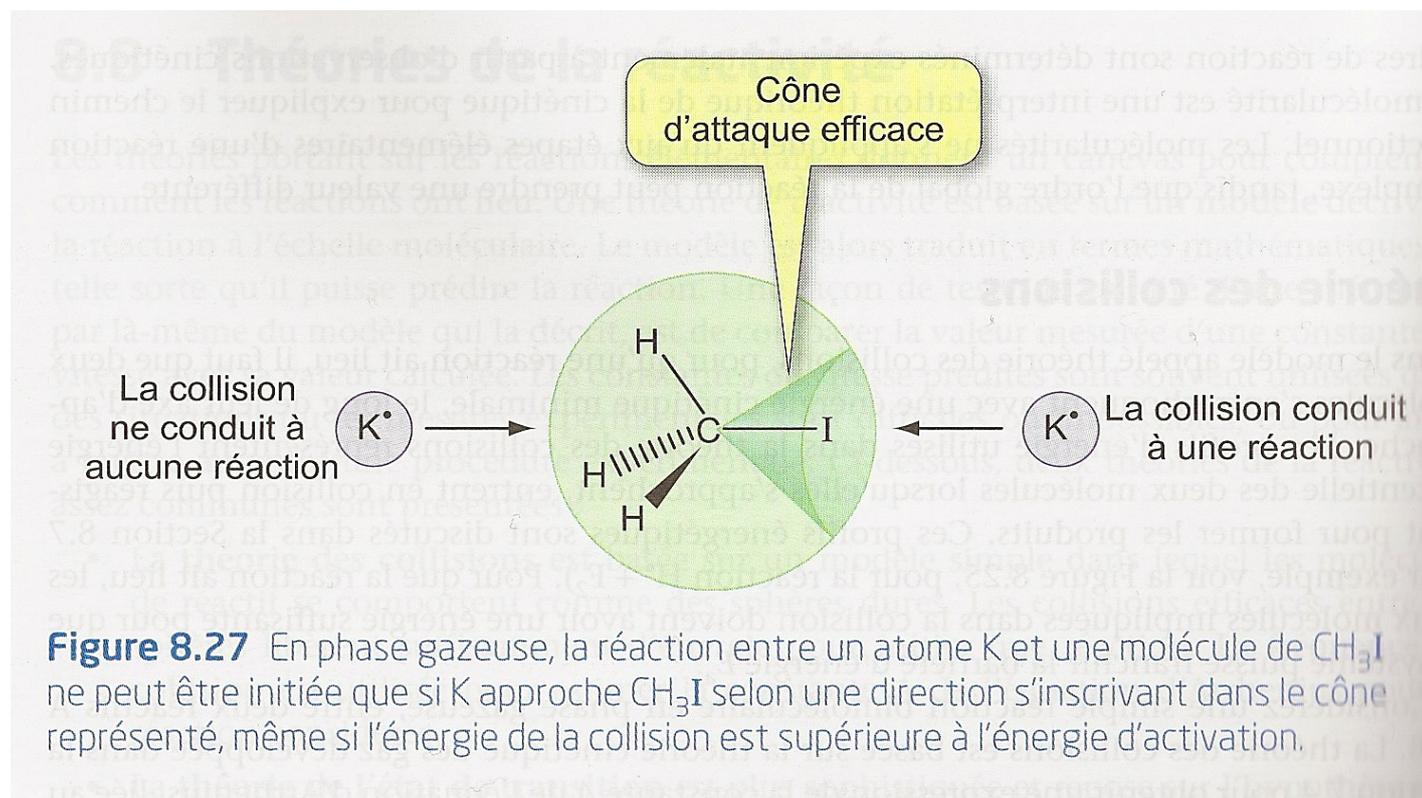
La figure ci-dessous représente le **chemin réactionnel** de l'acte élémentaire (nous avons déjà rencontré ce schéma dans le chapitre précédent). Pour que l'acte élémentaire puisse avoir lieu, il faut que les réactifs puissent franchir la barrière d'énergie dont la valeur correspond à l'énergie d'activation E_a . Pour cela, il faut augmenter l'énergie cinétique moyenne des molécules de réactifs, c'est-à-dire augmenter la température. En effet, nous verrons dans le cours de thermodynamique, que l'énergie cinétique moyenne des molécules d'un gaz est directement liée à la température de ce dernier. Ainsi si l'on augmente la température, on augmente la vitesse de l'acte élémentaire.

c) Critère 3 : L'orientation relative des molécules entrant en collision doit être telle qu'un réarrangement des atomes puisse se produire.

Si une collision remplit les critères 1 et 2, elle n'est pas pour autant **efficace**. Considérons l'acte élémentaire suivant :



La collision est efficace si K^{\bullet} approche CH_3I du côté $I-C$ comme cela est indiqué sur la figure ci-dessous. Plus les molécules possèdent une structure complexe et plus l'orientation spatiale des réactifs joue un rôle important, on parle de **facteur stérique**. Ce dernier critère va donc aussi jouer un rôle important dans la vitesse d'un acte élémentaire.



1.3 Modifications structurales au cours d'un acte élémentaire

Au cours d'un acte élémentaire, les modifications dans les structures des molécules sont toujours simples, regardons quelques exemples :

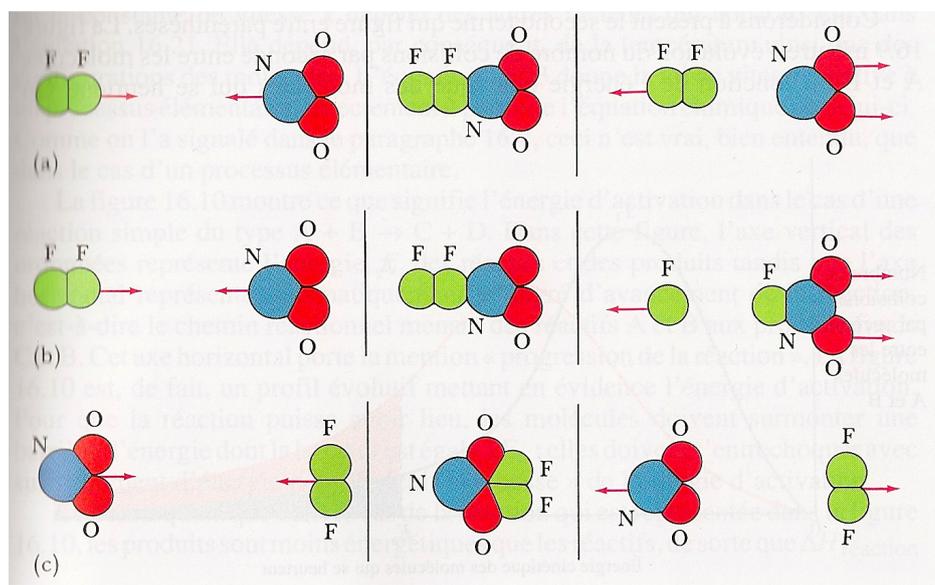
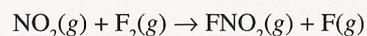
⇒ Cassure d'une liaison : $M^* + Cl - Cl \rightarrow M + Cl + Cl$ où M^* représente une molécule riche en énergie, le symbole * symbolise un état excité.

⇒ Formation d'une liaison : $CH_3 + Cl \rightarrow CH_3 - Cl$.

⇒ Cassure d'une liaison et formation d'une autre : $H + Cl - Cl \rightarrow H - Cl + Cl$.

La figure ci-dessous donne un exemple d'un acte élémentaire :

Figure 16.8 Point de vue moléculaire de la réaction



(a) Collision n'aboutissant à aucune réaction. Les molécules rebondissent l'une contre l'autre sans réagir parce que l'énergie cinétique des particules qui s'entrechoquent est inférieure à celle qui est requise pour rompre la liaison F—F et pour former la liaison N—F. (b) Collision réactionnelle. Les molécules se cognent avec une énergie cinétique suffisante et réagissent parce qu'elles se présentent, aussi, avec une orientation réciproque propice à la réaction. (c) Collision n'aboutissant à aucune réaction. Les molécules se heurtent avec suffisamment d'énergie cinétique mais ne réagissent pas parce qu'elles ne possèdent pas l'orientation voulue pour donner lieu à une réaction.

II - LOI DE VAN'T HOFF POUR LES ACTES ELEMENTAIRES

2.1 Molécularité d'un acte élémentaire

Définition : La molécularité d'un acte élémentaire correspond au nombre d'entités participant en tant que réactifs à cet acte.

Un acte élémentaire met en jeu 1, 2 et plus rarement 3 réactifs en jeu. En effet, il est hautement improbable que plus de 3 molécules se rencontrent en un même point de l'espace au même instant.

Acte élémentaire :

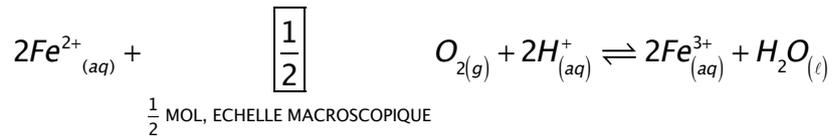
Molécularité = 1, on parle de chocs **monomoléculaires**.

Molécularité = 2, on parle de chocs **bimoléculaires**.

Molécularité = 3, on parle de chocs **trimoléculaires**.

2.2 Nombre stoechiométrique pour un processus élémentaire

⇒ Equation de réaction:



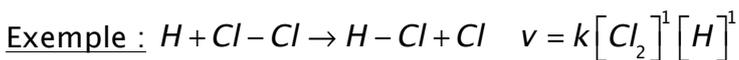
⇒ Acte élémentaire:



Pour un acte élémentaire, le nombre stoechiométrique traduit la molécularité et est donc **toujours un nombre entier positif**, on ne peut pas parler d'une demi-molécule.

2.3 Ordre d'une vitesse pour un acte élémentaire

Pour un acte élémentaire, la vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la fréquence des chocs donc à la concentration des réactifs ;



Pour un acte élémentaire, l'ordre partiel d'un réactif correspond à son nombre stoechiométrique.



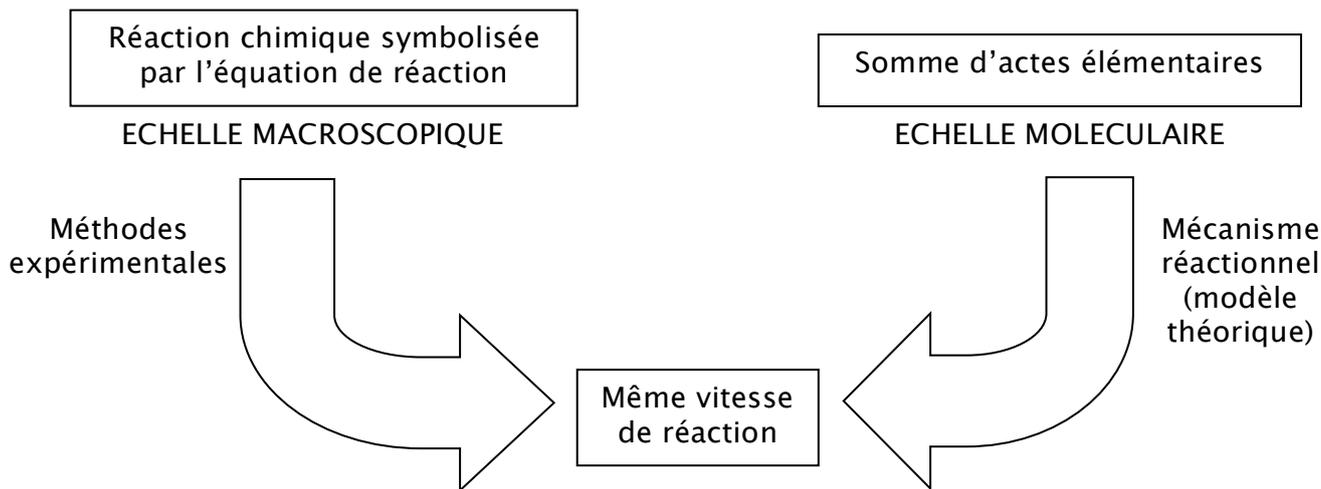
Ce n'est pas le cas pour une équation de réaction.

2.4 Bilan sur les lois de Van't Hoff

Pour un acte élémentaire :

Ordre partiel = nombre stoechiométrique
Ordre global = molécularité

III – MECANISME REACTIONNEL : ETUDE SUR UN EXEMPLE



3.1 Mécanisme réactionnel proposé

⇒ Equation de réaction et loi de vitesse : $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

$$v \underset{\text{Définition}}{\equiv} \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} \underset{\text{Expérience}}{=} k[NO]^2[O_2]$$



Ici ordre=coefficient stoechiométrique, c'est un hasard.

⇒ Mécanisme réactionnel proposé

• **Etape 1 (rapide)** : $NO + NO \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \boxed{N_2O_2}$
Intermédiaire Réactionnel (IR)

$$v_1 \underset{\text{Définition}}{\equiv} \frac{d[N_2O_2]}{dt} \underset{\text{Loi de Van't Hoff}}{=} k_1[NO]^2 \quad \text{et} \quad v_{-1} \underset{\text{Définition}}{\equiv} -\frac{d[N_2O_2]}{dt} \underset{\text{Loi de Van't Hoff}}{=} k_{-1}[N_2O_2]$$

• **Etape 2 (lente)** : $O_2 + \boxed{N_2O_2} \xrightarrow{k_2} NO_2 + NO_2$
(IR)

$$v_2 \underset{\text{Définition}}{\equiv} -\frac{d[N_2O_2]}{dt} \underset{\text{Loi de Van't Hoff}}{=} k_2[O_2][N_2O_2]$$

Ce mécanisme permet-il de retrouver la loi de vitesse expérimentale ?

3.2 Intermédiaire réactionnel (IR)

Un intermédiaire réactionnel (IR) est une espèce qui ne figure ni parmi les produits ni parmi les réactifs de l'équation de réaction. Il est présent dans le milieu réactionnel uniquement pendant le déroulement de la réaction.

Dans notre exemple, N_2O_2 est un IR.

On constate de plus que $v = v_2 = k_2 [O_2][N_2O_2]$. Dans cette dernière expression, figure la concentration de l'IR N_2O_2 . Au final dans l'écriture de v , on ne doit trouver que des réactifs et pas d'IR. En effet, v est la vitesse de la réaction à l'échelle macroscopique, N_2O_2 n'apparaît pas à cette échelle. Il faut donc à présent exprimer $[N_2O_2]$ en fonction de la concentration des seuls réactifs et produits.

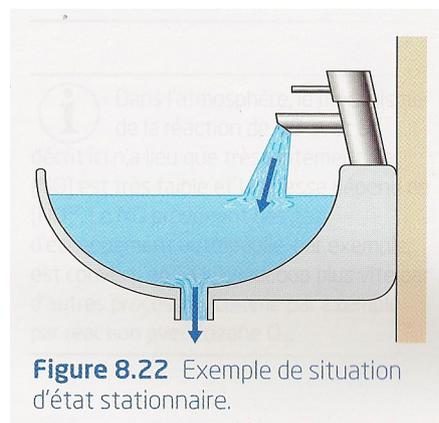
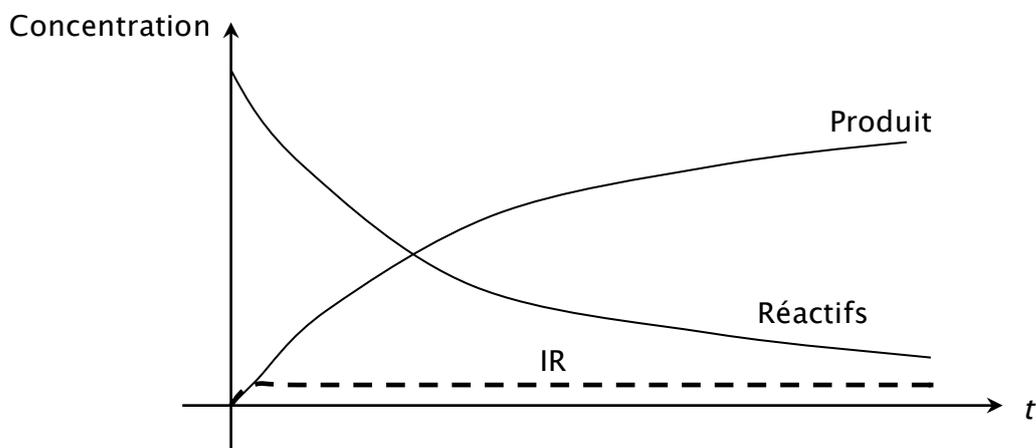
3.3 Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) ou principe de Bodenstein

$$\underbrace{v_f(N_2O_2)}_{\text{vitesse globale de formation de } N_2O_2} = \underbrace{k_1 [NO]^2}_{\text{Eape 1}} - \underbrace{k_{-1} [N_2O_2]}_{\text{Etape -1}} - \underbrace{k_2 [N_2O_2][O_2]}_{\text{Etape 2}}$$

Un IR est souvent très réactif, il réagit donc très rapidement dès qu'il est formé, on peut donc dire :

- $[IR]$ reste constante pendant toute la réaction (sauf en début et fin de processus).
- $[IR]$ reste faible par rapport à celles des produits et des réactifs.

Il s'agit de l'Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (AEQS)



Dans notre exemple cela se traduit par $v_f(N_2O_2) \equiv \frac{d[N_2O_2]}{dt} \approx 0$ soit $[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$.

On peut à présent réinjecter l'expression de $[N_2O_2]$, qui ne contient plus que la concentration des réactifs et des produits, dans l'expression de v :

$$v \stackrel{\text{Définition}}{\equiv} \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [O_2] [NO]^2}{k_{-1} + k_2 [O_2]}$$

On ne retrouve pas le résultat expérimental. Cependant, l'étape 1 est rapide et l'étape 2 est lente, ce qui permet d'écrire : $k_{-1}[N_2O_2] \gg k_2[N_2O_2][O_2]$ soit $k_{-1} \gg k_2[O_2]$. On arrive donc au résultat suivant qui est en accord avec le résultat expérimental:

$$v \approx k [O_2] [NO]^2 \text{ avec } k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

Remarque :

Si l'étape 1 est en **équilibre** pendant toute la réaction alors $v_{-1} = v_1$. Ceci permet d'écrire $\forall t$:

$$k_1 [NO]^2 = k_{-1} [N_2O_2].$$

3.4 Autre approximation : Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

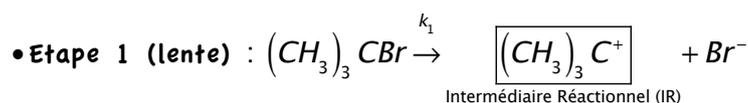
Dans une succession d'actes élémentaires, celui qui a une vitesse beaucoup plus lente que les autres impose sa vitesse aux autres actes élémentaires et ainsi à la réaction globale de formation des produits.

Regardons un exemple.

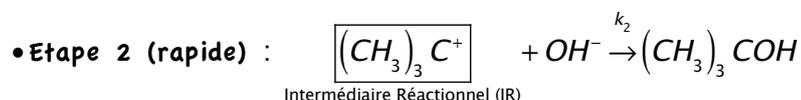
⇒ Equation de réaction et loi de vitesse : $(CH_3)_3 CBr_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons (CH_3)_3 COH_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$

$$v \stackrel{\text{Définition}}{\equiv} - \frac{d[(CH_3)_3 CBr]}{dt} \stackrel{\text{Expérience}}{=} k [(CH_3)_3 CBr]$$

⇒ Mécanisme réactionnel proposé



$$v_1 \stackrel{\text{Définition}}{\equiv} - \frac{d[(CH_3)_3 CBr]}{dt} \stackrel{\text{Loi de Van't Hoff}}{=} k_1 [(CH_3)_3 CBr]$$

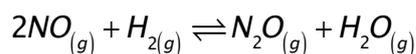


$$v_2 \stackrel{\text{Définition}}{\equiv} - \frac{d[(CH_3)_3C^+]}{dt} \stackrel{\text{Loi de Van't Hoff}}{=} k_2 [(CH_3)_3C^+][OH^-]$$

$v_1 = k_1 [(CH_3)_3CBr] \approx v$ en utilisant l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante. De plus cette expression pour v est acceptable car seule la concentration d'un réactif intervient (pas d'intermédiaire réactionnel).

Exercice d'application :

On considère l'équation de réaction suivante :



L'expérience montre que la vitesse de disparition de H_2 , $v \equiv -\frac{d[H_2]}{dt}$, s'exprime de la façon

$$\text{suivante : } v \equiv -\frac{d[H_2]}{dt} = k_{obs} [NO]^2 [H_2].$$

Attention, le fait que les ordres partiels de cette réaction correspondent aux coefficients stoechiométriques de la réaction est un hasard.

Montrer que cette vitesse est compatible avec le mécanisme réactionnel suivant :

