

Mécanismes réactionnels

Par groupe de deux ou trois, vous exploiterez les documents proposés dans ce dossier pour répondre aux questions posées en fin de dossier. L'objectif est d'expliquer en quoi un mécanisme réactionnel est une modélisation d'une transformation chimique complémentaire à une modélisation macroscopique par une équation bilan.

La synthèse du travail des différents groupes se fera par oral en classe le 16 ou le 17 novembre et durera une quinzaine de minutes. Quelques groupes seront « invités » à présenter leur travail au tableau, les brouillons de toute la classe sont susceptibles d'être ramassés.

Nous avons appris à établir des lois de vitesse macroscopiques à partir de données expérimentales. Ce dossier propose de les interpréter en construisant un *modèle microscopique*, compatible avec les observations expérimentales, qu'on appelle **mécanisme réactionnel**. Celui-ci est constitué de diverses étapes à l'échelle microscopiques dont la superposition conduit à l'équation bilan.

Le dossier se compose de quatre documents. Le premier met en lumière l'incapacité de l'équation bilan à traduire une réalité microscopique. Le document 2 présente la notion essentielle d'acte élémentaire, qui est la brique constitutive d'un mécanisme réactionnel, alors que le document 3 propose un pas de plus dans la modélisation microscopique en s'intéressant aux notions de profil réactionnel et d'état de transition. Enfin, le document 4 présente un exemple concret de mécanisme réactionnel et l'analyse qu'on peut en faire.

Questions

1 - Avec vos propres mots, expliquer la différence entre un acte élémentaire et une équation bilan. Points sur lesquels votre réflexion doit porter :

- ▷ À quelle échelle (microscopique ou macroscopique) se rapporte un acte élémentaire ? une équation bilan ?
- ▷ Question reliée : lorsqu'on écrit une équation bilan, parle-t-on d'entités chimiques ou d'espèces chimiques ? même question pour un acte élémentaire. Il peut être utile d'aller relire les définitions du cours AM0 d'introduction à la chimie.

2 - Quelle est la différence entre un intermédiaire réactionnel et un produit de la transformation ?

3 - Quelle est la différence entre un intermédiaire réactionnel et un complexe activé ? Points sur lesquels votre réflexion doit porter :

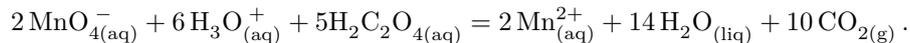
- ▷ Pour les deux exemples de transformation envisagés documents 3 et 4 et lorsque c'est possible, représenter un complexe activé et un intermédiaire réactionnel.
- ▷ Pensez-vous qu'un intermédiaire réactionnel puisse être qualifié de « molécule » ? et un complexe activé ?
- ▷ Lesquels peut-on observer, lesquels sont inobservables ? Expliquer pourquoi.

4 - Vérifier explicitement que les différents actes élémentaires présentés document 4 conduisent à l'équation bilan annoncé.

5 - Dans une loi de vitesse macroscopique, relative à une équation bilan, y a-t-il un lien entre ordres partiels et nombres stoechiométriques ? Comment l'expliquer simplement à la lumière du dossier ?

Document 1 : Limites de l'équation bilan

Décrire une transformation chimique par son équation bilan ne suffit pas toujours, car elle ne traduit qu'un bilan de matière global, à l'échelle *macroscopique*, et pas du tout une réalité *microscopique*. Considérons par exemple la réaction



Si l'on admet qu'une transformation nécessite au niveau microscopique une collision entre tous les réactifs, alors cette réaction nécessiterait que treize entités chimiques se rencontrent au même endroit au même instant, ce qui est en pratique impossible.

Document 2 : Actes élémentaires

On appelle **acte élémentaire** ou **processus élémentaire** une réaction chimique qui se produit en une unique étape dont l'équation bilan macroscopique traduit la réalité microscopique : à l'échelle moléculaire, cette réaction se produit en une seule étape par collision efficace entre les réactifs. On appelle **molécularité** d'un acte élémentaire le nombre d'entités chimiques de réactifs participant à cette réaction microscopique. Par convention, les nombres stœchiométriques d'une équation décrivant un acte élémentaire sont entiers, car ils décrivent une réalité microscopique. De même, on n'utilise pas le symbole = mais le symbole → dans l'équation d'un acte élémentaire. Ainsi, le formalisme d'écriture n'est pas exactement le même que pour les équations bilans.

Quelles sont les conditions pour qu'une réaction soit un acte élémentaire ? D'une part, il faut que sa molécularité soit faible (1, 2 ou 3) car il faut que la probabilité de rencontre des réactifs ne soit pas trop faible. D'autre part, un acte élémentaire doit modifier un nombre restreint de liaisons : la probabilité de plusieurs ruptures simultanées est faible, car cela est trop coûteux en énergie. Considérons par exemple la réaction $\text{H}_3\text{CCl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{COH} + \text{Cl}^-$. Sa molécularité est de deux, et elle ne met en jeu qu'une rupture et une création de liaison. Il est donc raisonnable que ce soit un acte élémentaire.

Comme mentionné précédemment, pour qu'une réaction se fasse, il faut qu'il y ait un choc entre les réactifs. La vitesse de réaction est alors proportionnelle à la fréquence de ces chocs. En théorie cinétique, on montre que la fréquence des chocs entre deux entités est proportionnelle à la concentration de ces entités. Ainsi, pour le processus considéré on a $v = k[\text{H}_3\text{CCl}][\text{HO}^-]$: l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son nombre stœchiométrique, et l'ordre global du processus à sa molécularité. Cette loi est appelée **loi de van't Hoff**, et est vraie pour n'importe quel acte élémentaire. Néanmoins, il n'y a aucune raison que ce soit le cas pour des réactions qui ne sont pas des actes élémentaires.

En outre, tous les chocs ne contribuent pas à la réaction. Cela ne concerne que certains d'entre eux, appelés **chocs efficaces**. D'une part, pour que la réaction se fasse lors d'un choc, celui-ci doit se produire avec une orientation précise : ici, il faut qu'il y ait interaction entre le O et le C. Si la collision a lieu entre deux H, il ne se passe rien. Ainsi les chocs doivent vérifier un *critère d'efficacité géométrique*. D'autre part, il faut que les molécules aient suffisamment d'énergie (cinétique) pour permettre la recombinaison des liaisons : les chocs doivent aussi vérifier un *critère d'efficacité énergétique*. La constante de vitesse k prend en compte ces deux facteurs.

Document 3 : État de transition

Ce document est à compléter par l'animation FLASH proposée par l'université de Nice¹, dont un lien direct est donné sur le site de la classe.

On peut décrire les interactions à distance des atomes par une énergie potentielle, qui ne dépend que de leurs positions relatives. De façon générale, un système de N noyaux possède $3N - 6$ degrés de liberté, soit 15 degrés de liberté dans l'exemple considéré. Pour l'exemple $\text{H}_3\text{CCl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{COH} + \text{Cl}^-$, on peut donc en principe représenter cette énergie potentielle sur une hypersurface à 16 dimensions appelée **surface de réaction**.

Pour l'illustration, particulierons au cas d'une attaque dorsale : les deux seuls paramètres pertinents sont alors la distance d_1 entre les atomes de carbone et de chlore et la distance d_2 entre les atomes de carbone et d'oxygène. La surface de réaction tridimensionnelle est représentée sur la figure 1. Son aspect est toujours le même : deux vallées des réactifs (I) et des produits (II) qui montent en pente douce et se rejoignent par un col, bordées de falaises abruptes. Cette surface de réaction peut être interprétée par analogie avec un profil de montagne. Le chemin le plus emprunté est celui qui suit le fond de la vallée et passe par le col, car c'est celui qui demande le moins d'énergie pour être franchi. Il est appelé **chemin réactionnel** du processus élémentaire considéré. On définit alors la **coordonnée de réaction CR** comme l'abscisse mesurée le long du chemin réactionnel. Dans l'analogie avec la montagne, CR est l'analogie de la longueur kilométrique du chemin de randonnée. Le **profil réactionnel** représente l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction.

1. http://www.unice.fr/cdiac/animations/cinetique/complex_active.htm

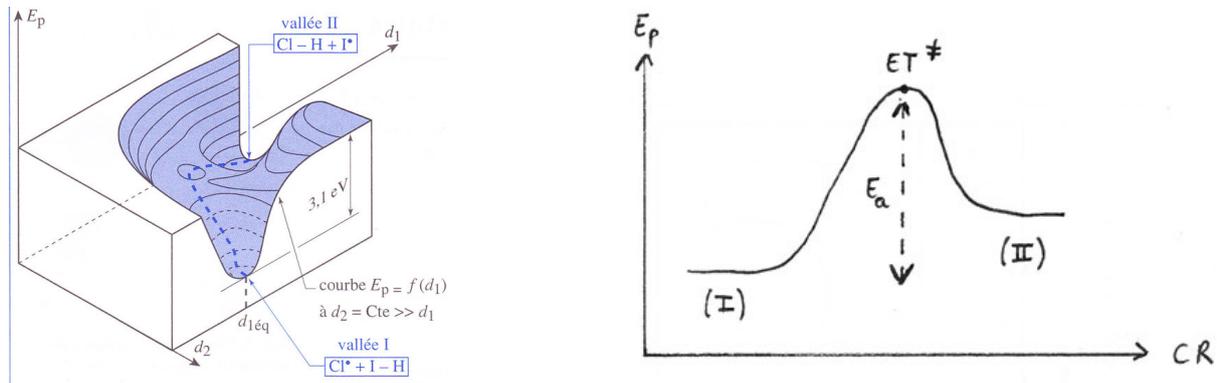


Figure 1 – Surface de réaction d'un acte élémentaire et profil réactionnel associé.

On appelle **état de transition** ou **complexe activé** l'état correspondant au maximum d'énergie potentielle. Dans l'état de transition, noté ET^{\neq} , les liaisons ne sont ni complètement formées, ni complètement rompues. C'est un état théorique, qui n'est ni isolable, ni observable. Dans le cas de l'acte élémentaire considéré, on peut en donner une représentation avec les trois H dans le même plan et la charge $-$ portée par le C, voir la figure 2.

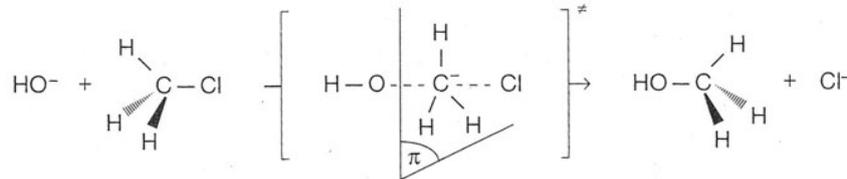


Figure 2 – État de transition de l'acte élémentaire étudié.

Enfin, l'**énergie d'activation** E_a de la loi d'Arrhénius trouve ici son interprétation microscopique. Il s'agit de la différence entre l'énergie du complexe activé et l'énergie potentielle initiale des réactifs. Elle permet de donner une signification quantitative au critère d'efficacité énergétique énoncé précédemment : pour que deux molécules se rencontrant réagissent, il faut que leurs énergies cinétiques soient suffisantes pour franchir le col énergétique, ce qui s'écrit $\sum E_c > E_a$. De plus, on montre en théorie cinétique que la probabilité qu'une molécule d'un gaz ou d'un liquide ait une énergie cinétique E_c est proportionnelle à $e^{-E_c/k_B T}$ où $k_B = R/N_A$ est la constante de Boltzmann. Le préfacteur A de la loi d'Arrhénius permet lui de traduire le critère d'efficacité géométrique.

Que la réaction aille dans le sens réactifs \rightarrow produits ou produits \rightarrow réactifs, le chemin réactionnel de moindre énergie sera le même, et l'état de transition aussi. On parle de **microréversibilité**. Mais attention, les réactions directe et inverse n'ont aucune raison d'avoir la même constante de vitesse puisqu'elle dépend de l'énergie d'activation, elle-même dépendant du sens de parcours du chemin réactionnel. Les constantes de vitesse associées aux actes élémentaires inverses l'un de l'autre sont notés k_1 et k_{-1} .

Document 4 : Validation d'un mécanisme réactionnel

Pour présenter la démarche d'élaboration d'un mécanisme, nous allons prendre l'exemple de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle, d'équation bilan $t\text{BuCl} + \text{H}_2\text{O} = t\text{BuOH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ où l'on abrège par tBu le groupement $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$.

La démarche commence par une phase *d'étude expérimentale en temps réel*, notamment par spectroscopie, qui peut mettre en évidence d'éventuels **intermédiaires réactionnels**. Ce sont des espèces chimiques qui ne figurent ni parmi les réactifs, ni parmi les produits, mais qui sont présentes dans le milieu pendant la réaction. Ces espèces sont instables et très réactives, typiquement des ions ou des radicaux. Dans le cas présent, deux carbocations (cations dont la charge positive est portée par un atome de carbone) ont été observés : $t\text{Bu}^+$ et $t\text{BuOH}_2^+$.

La deuxième phase est une phase de *modélisation*, où l'on construit une suite cohérente d'actes élémentaires mettant en jeu les intermédiaires réactionnels observés et conduisant au bilan souhaité. Dans le cas de la réaction étudiée, le mécanisme suivant a été postulé :



On peut vérifier que la somme des actes élémentaires de ce mécanisme conduit bien à l'équation bilan.

On peut donner l'allure du profil réactionnel associé, figure 3, ce qui permet d'insister sur le fait qu'il ne faut pas confondre intermédiaires réactionnels et états de transition. Un état de transition est un maximum du profil réactionnel correspondant à un état théorique non isolable, alors qu'un intermédiaire réactionnel est un minimum local du profil réactionnel, associé à une espèce chimique réelle, observable et souvent isolable.

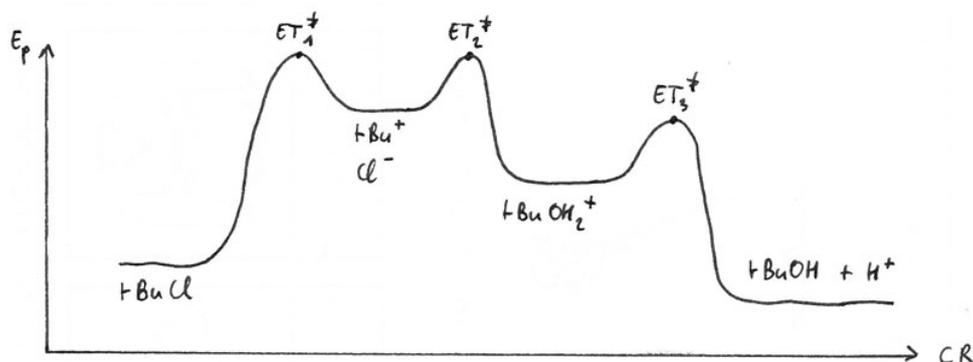


Figure 3 – Profil réactionnel de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

Enfin, la dernière phase consiste à valider le mécanisme, en calculant la loi de vitesse théorique et en la confrontant aux résultats expérimentaux. L'objectif est d'obtenir la vitesse v de formation de l'alcool,

$$v = \frac{d[\text{tBuOH}]}{dt} = v_3 - v_{-3}$$

Néanmoins, combiner les lois de van't Hoff relatives à chaque acte élémentaire conduit à un système d'équations différentielles couplées non-linéaires, souvent ardu à résoudre. Il est donc en général nécessaire de faire des approximations pour pouvoir mener à bien les calculs. Les détailler sort du cadre de ce dossier.

Tous calculs faits, la loi de vitesse prend la forme

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{tBuCl}] [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{H}_2\text{O}]}$$

Remarquons d'emblée que la réaction n'admet pas d'ordre. Cependant, si l'hydrolyse est réalisée directement dans l'eau ou dans un solvant contenant une grande quantité d'eau, on peut faire l'hypothèse de dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau et supposer $k_2 [\text{H}_2\text{O}] \gg k_{-1} [\text{Cl}^-]$. L'expression se simplifie alors et devient :

$$v = k_1 [\text{tBuCl}]$$

On remarque alors que $v = v_1$: l'étape (1) impose alors sa vitesse à l'ensemble de la réaction. On dit que (1) est l'**étape cinétiquement déterminante**. Cette loi de vitesse simplifiée peut ensuite être vérifiée expérimentalement, par exemple par conductimétrie car la réaction conduit à la formation d'ions.