

## C II - CINÉTIQUE CHIMIQUE - MÉCANISMES

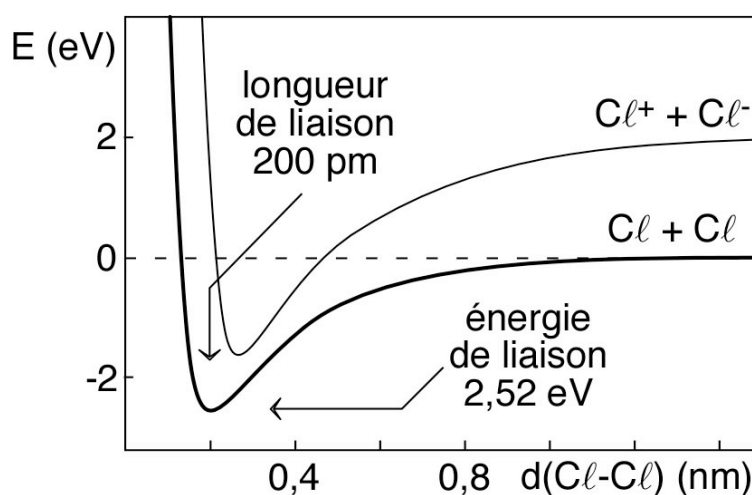
### 1. Propriétés des étapes de mécanisme

#### 1.1. Rupture des composés

- Les transformations des réactifs peuvent se faire par rupture de liaisons suivie de la formation d'autres liaisons.

L'évolution de l'énergie potentielle de  $\text{Cl}_2$  en fonction de la distance  $d(\text{Cl}-\text{Cl})$  montre que  $\text{Cl}_2$  est de nature covalente.

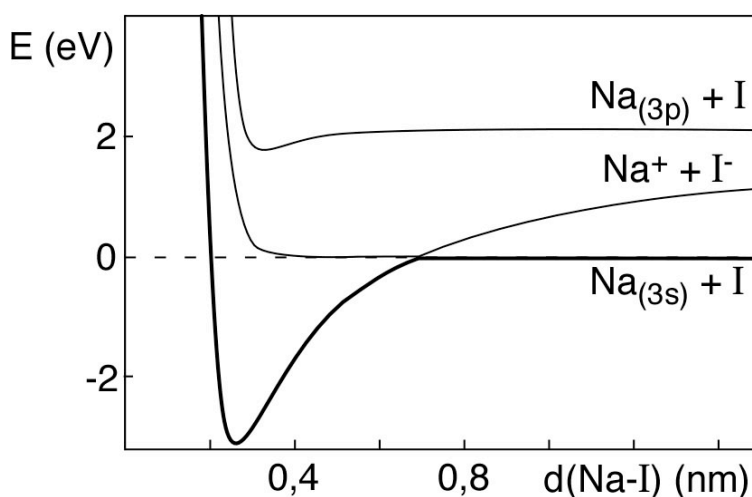
À l'état gazeux, la rupture homolytique  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet$  nécessite moins d'énergie que la rupture hétérolytique  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$ .



♦ remarque : pour mettre en évidence leur réactivité, les électrons célibataires des espèces comme les atomes  $\text{Cl}^\bullet$  isolés ("radicaux") sont notés avec des points (par exemple  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet$ ).

- Le composé  $\text{NaI}$  est au contraire de nature ionique.

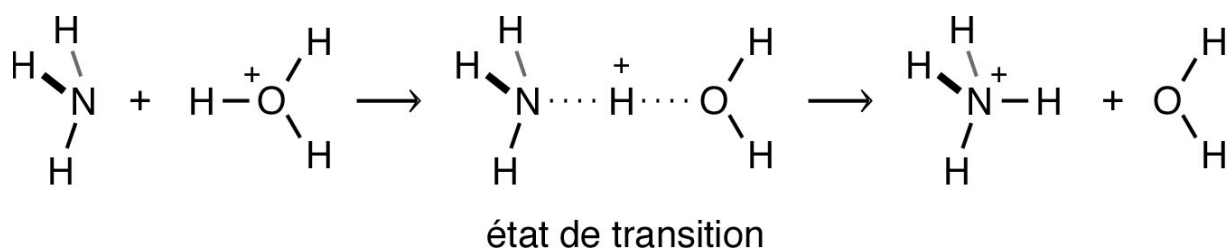
♦ remarque : la rupture des composés (ioniques ou covalents) dépend beaucoup du contexte (gazeux, liquide, solvaté...).



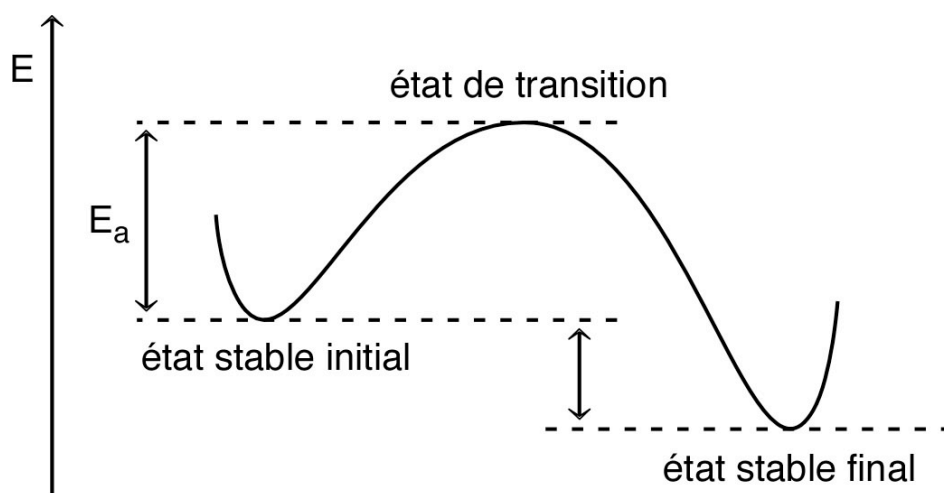
## 1.2. État de transition

- Le regroupement peut se produire en même temps que la séparation ; la forme intermédiaire (instable) est alors appelée “état de transition” (ou “complexe activé”).

Par exemple, pour les transferts protoniques :



- Ceci peut être visualisé par un “profil énergétique” de réaction :



♦ remarque : il faut ne pas confondre l'énergie d'activation  $E_a$  avec le bilan endothermique ou exothermique ; cette énergie est finalement au moins en partie récupérée (et plus que totalement si le bilan est exothermique).

♦ remarque : l'énergie d'activation est souvent apportée par les chocs dus à l'agitation thermique (d'où l'effet de la température) ; mais peut aussi être apportée par d'autres sources d'énergie, par exemple la lumière.

### 1.3. Intermédiaires réactionnels

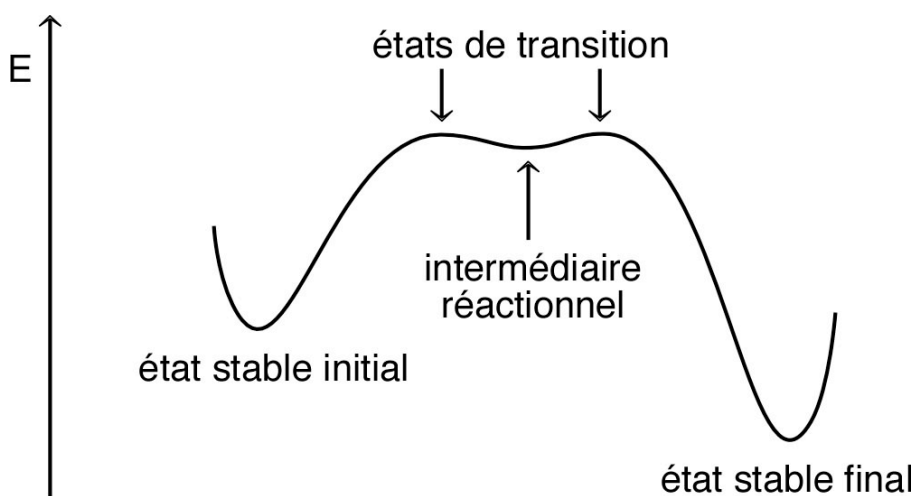
• Il peut aussi y avoir formation d'espèces intermédiaires métastables, appelées "intermédiaires réactionnels" :

◊ atomes ou groupes d'atomes ne vérifiant pas les règles de covalence (par exemple : l'ion  $\text{Cl}^+$ , le radical  $\text{Cl}^\bullet$ ) ;

◊ espèces chimiquement très réactives (par exemple les molécules d'acide fort HI non dissociées dans l'eau).

D'une façon générale, les intermédiaires réactionnels correspondent à des minimums relatifs d'énergie très peu marqués ; ils sont physiquement stables (tant qu'ils sont isolés) mais chimiquement instables (ils réagissent au contact d'autres espèces chimiques).

Dans ce cas, la réaction s'effectue en deux étapes (ou plus) ; ceci peut être visualisé par un "profil énergétique" de réaction :



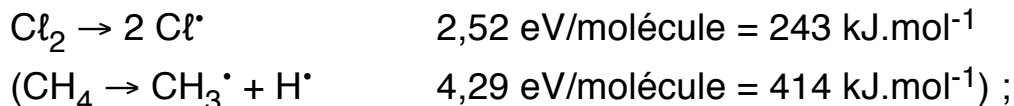
## 2. Exemples de mécanismes

### 2.1. Substitutions radicalaires en chaîne

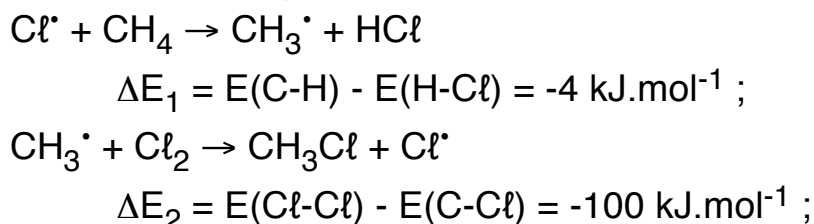
• La chloration du méthane :  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  est un processus dans lequel les "centres actifs" sont des radicaux (mécanisme radicalaire).

• On distingue trois phases :

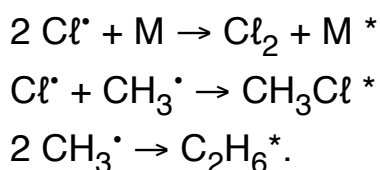
♦ une étape d'initiation :



♦ **des** étapes de propagation (réaction en chaîne) :



♦ une étape d'arrêt (moins probable) parmi les suivantes (il y a besoin d'un choc avec un troisième corps M pour absorber l'énergie excédentaire si elle se répartit sur une seule liaison) :



Le bilan de la réaction est celui des étapes de propagation (très nombreuses):  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  ; il est exothermique ( $-104 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

♦ remarque :

♦ la fluoration est plus violente car l'étape  $\text{F}^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HF}$  est plus exothermique ( $-138 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , d'où l'intérêt d'une température plus faible et d'un contrôle par dilution) ;

♦ la bromation et l'iodation sont moins faciles : il y a peu de propagation car les étapes  $\text{Br}^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HBr}$  et  $\text{I}^\bullet + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HI}$  sont plutôt endothermiques (respectivement  $63 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $130 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , d'où l'intérêt d'une température plus élevée et d'un catalyseur).

♦ remarque : les mécanismes radicalaires sont favorisés par :

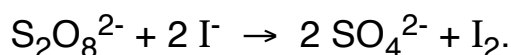
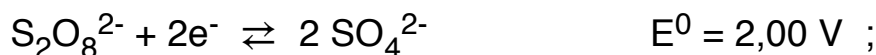
les solvants non polaires (qui défavorisent les intermédiaires ioniques) ;  
les catalyseurs radicalaires (comme les peroxydes) ;  
la lumière (qui favorise la rupture homolytique).

## 2.2. Catalyse ionique en oxydo-réduction

- Le catalyseur agit en permettant le passage par un état intermédiaire de plus basse énergie, ce qui diminue les énergies d'activation et augmente donc la vitesse de réaction.

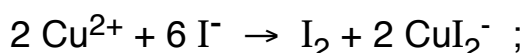
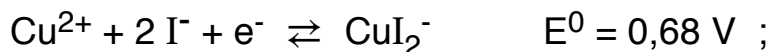
Dans le cas de réactions équilibrées, il favorise ainsi autant les deux sens de réaction et ne modifie donc pas les proportions à l'équilibre (contrairement à l'élévation de température qui favorise globalement le sens endothermique).

- On peut par exemple citer le cas de la réaction redox entre  $\text{I}^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  :

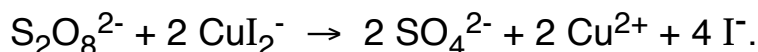
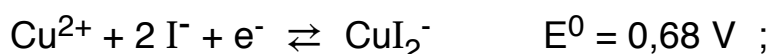
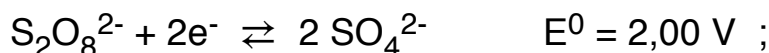


Cette réaction est très lente, mais la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  accélère la réaction ; le mécanisme de catalyse est le suivant :

♦  $\text{Cu}^{2+}$  oxyde  $\text{I}^-$  :



♦  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  oxyde  $\text{CuI}_2^-$  et régénère  $\text{Cu}^{2+}$  :



♦ remarque : ce mécanisme n'est possible que grâce à la propriété :

$$E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) > E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_2^-) > E^0(\text{I}_2/\text{I}^-).$$

♦ remarque : il peut sembler anormal que le mécanisme catalysé soit plus rapide alors qu'il correspond à des différences plus faibles des potentiels oxydo-réducteurs ; cela montre simplement la difficulté de prévoir la cinétique des réactions par de simples considérations sur les constantes d'équilibre.

 *exercices n° I et II.*