

DOC 05

Les profils réactionnels

DOC1 : Le mécanisme réactionnel

▪ L'équation-bilan d'une réaction ne caractérise que l'état initial et l'état final du système chimique qui évolue mais ne donne aucune indication sur « ce qui se passe » pendant la réaction : *comment les molécules de réactifs entrent en contact ? La réaction s'effectue-t-elle en une ou plusieurs étapes ? Les ruptures et les formations des liaisons ont-elle lieu en même temps ?*

▪ Les réponses à ces questions nécessitent de connaître le mécanisme de la réaction ou mécanisme réactionnel :

Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des étapes élémentaires qui se produisent effectivement lors de la transformation des réactifs en produits.

▪ Le mécanisme met en jeu les réactifs et les produits mais également d'autres espèces chimiques très réactives et à courte durée de vie qui se forment transitoirement au cours de la réaction puis se détruisent de sorte qu'elles n'apparaissent pas dans le bilan global de la réaction : ce sont **des intermédiaires réactionnels**.

▪ Pour comprendre complètement un mécanisme réactionnel, on doit étudier

- son aspect électronique : rôle des électrons lors de la rupture et de la formation des liaisons

- son aspect thermodynamique et cinétique : évolution de l'énergie du système au cours de la transformation, vitesse de la réaction, facteurs dont elle dépend

DOC2 : Collisions efficaces et énergie d'activation

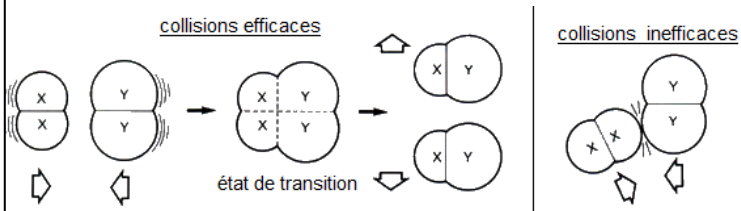
▪ Dans la matière les molécules sont en perpétuelle agitation (surtout dans les gaz et les liquides) et les réactions ont lieu à l'occasion de collisions entre elles.

↳ Mais les **collisions « efficaces »** c'est-à-dire *effectivement suivies d'une réaction* sont très rares (moins de 1 sur un milliard pour les molécules d'un gaz...) Les autres collisions sont assimilables à des chocs élastiques ; les molécules « rebondissent » comme deux boules de billard, et sont déviées sans avoir réagi.

▪ **Pour qu'une collision soit efficace**, deux conditions doivent être remplies

(a) Au moment du choc, les 2 molécules doivent être bien orientées l'une par rapport à l'autre pour que les atomes qui doivent se lier puissent correctement entrer en contact.

(b) L'énergie cinétique (donc la vitesse) des molécules doit être suffisante pour que, malgré les forces de répulsion qui se manifestent aux très courtes distances, les orbitales électroniques puissent se recouvrir pour former la liaison.



▪ L'**Énergie d'activation E_a** est l'énergie cinétique minimale que doivent avoir initialement les réactifs (*et/ou un intermédiaire réactionnel et un réactif*) qui se rencontrent pour donner lieu à un **choc réactif**.

▪ Au cours d'une collision efficace, le système formé par les molécules initiales va passer par un **état de transition** ; lors de cet état de transition, certaines liaisons sont en cours de rupture, d'autres sont en cours de formation.

→ La durée totale de la collision est de 10^{-10} s. La vitesse des réactions n'est donc pas liée à la durée des collisions, mais bien à la rareté des collisions efficaces

→ Dans un volume donné, plus il y a de collisions, plus grande sera la proportion de collisions efficaces et plus la réaction se fera vite : *la vitesse d'une réaction augmente lorsque la concentration des réactifs (ou la pression pour un gaz) augmente.*

→ Une augmentation de température accroît l'énergie cinétique des molécules et ce qui augmente aussi la proportion de collisions efficaces et donc les chances de réaction : *la vitesse d'une réaction augmente lorsque la température augmente.*

DOC3 : Profil énergétique d'une réaction

▪ Du fait de leur proximité dans le mélange réactionnel, les noyaux (*chargés positivement*) des atomes et les électrons (*chargés négativement*) des réactifs ou des produits, possède une énergie appelée « énergie potentielle électrostatique ».

▪ **Un profil énergétique** est une représentation schématique de la variation de l'énergie potentielle électrostatique du système au cours de son évolution, de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits).

- On note en ordonnée, l'énergie potentielle du système en réaction.

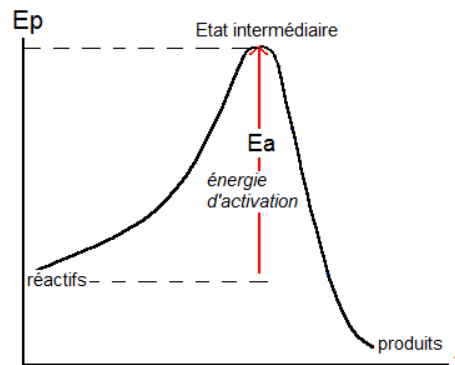
- On note en abscisse, une variable liée à la progression du déroulement de la réaction : cela peut être le temps.

▪ Pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit franchir une « barrière d'énergie » ; Ce supplément d'énergie que le système doit acquérir, en plus de son énergie initiale correspond à **l'énergie d'activation de la réaction**, énergie nécessaire pour rendre les chocs efficaces (créateurs de transformations). Cette énergie d'activation provient de la transformation d'une partie de l'énergie cinétique des molécules.

↳ Une énergie d'activation élevée correspond à une réaction lente.

↳ Une énergie d'activation faible correspond à une réaction rapide.

▪ Au moment du passage par le maximum d'énergie, le système se trouve dans un état de transition (ou *état intermédiaire*). C'est à ce moment que la réaction se produit, les molécules des réactifs ne forment qu'un agrégat, dans lequel les liaisons sont « en train de se rompre » et « en train de se former ».



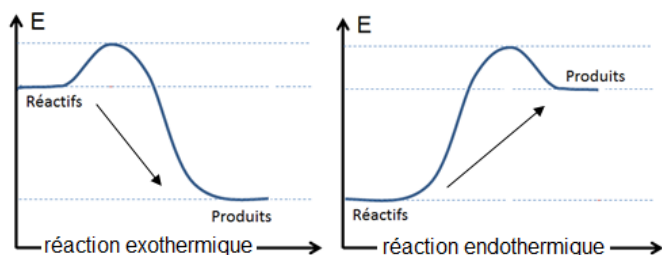
DOC4 : Réactions exo ou endothermiques

▪ La conservation de l'énergie est un des principes fondamentaux de la physique, donc si l'énergie potentielle initiale des réactifs est supérieure à l'énergie potentielle finale des produits, l'excédent de l'énergie est transformée en chaleur : **la réaction libère de la chaleur, elle est dite exothermique**

▪ Inversement, si l'énergie potentielle initiale des réactifs est inférieure à l'énergie potentielle finale des produits, de l'énergie est prise dans le milieu ambiant : la réaction consomme de l'énergie, elle est dite endothermique

↳ $E_p(\text{réactifs}) > E_p(\text{produits})$: la réaction est exothermique

↳ $E_p(\text{réactifs}) < E_p(\text{produits})$: la réaction est endothermique



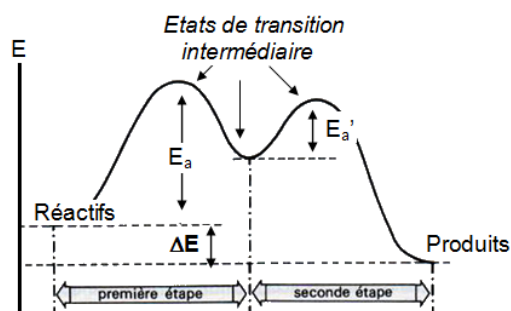
DOC5 : Mécanisme réactionnel avec intermédiaires réactionnels

▪ De nombreuses réactions s'effectuent en 2 ou plusieurs étapes, par une succession de réaction élémentaires.

▪ C'est pratiquement toujours le cas quand le premier membre de l'équation-bilan comporte plus de 2 molécules (ou ions) car les collisions entre 3 molécules (ou plus) en même temps sont extrêmement improbables.

▪ Pour une réaction en 2 étapes, Il existe deux états de transition, et un minimum d'énergie entre les deux maxima. Ce creux correspond à un **intermédiaire de réaction** qui peut être stable ou instable (durée de vie \approx ms).

▪ Lorsqu'un mécanisme réactionnel possède plusieurs étapes, l'étape cinétiquement déterminante est celle qui demande une énergie d'activation la plus importante

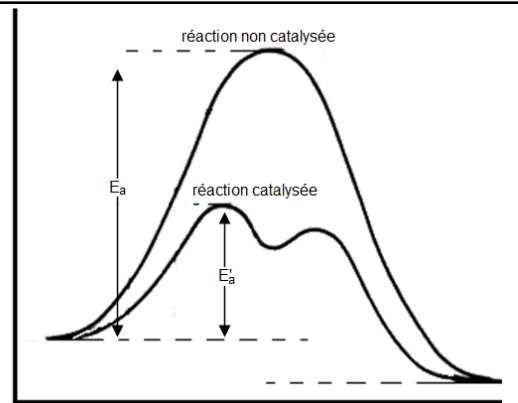


DOC6 : Réaction catalysée

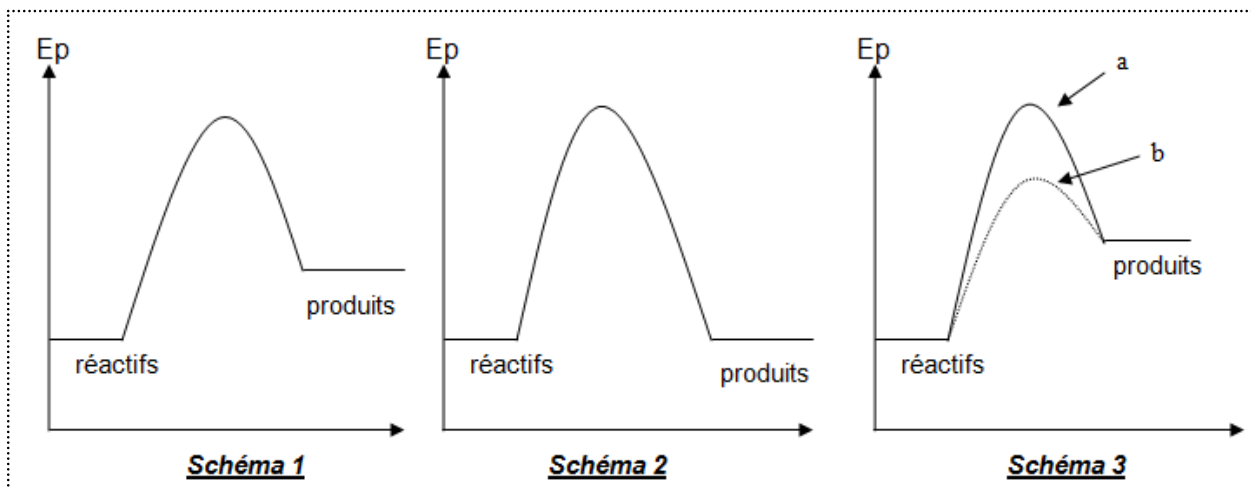
▪ Un catalyseur est un corps qui accélère une réaction sans participer à son bilan. Il participe à la réaction sans être consommé et se retrouve intégralement lorsqu'elle est terminée (il peut « resservir »)

▪ Contrairement à une élévation de température, un catalyseur n'apporte pas d'énergie mais sa présence abaisse l'énergie d'activation de la réaction ce qui la rend plus rapide puisque la proportion de collisions efficaces est plus grande. Ce résultat se traduit par une modification du « chemin réactionnel »

▪ Souvent, un catalyseur remplace une réaction en une étape par une autre qui s'effectue en plusieurs étapes plus rapides (c'est-à-dire d'énergie d'activations inférieures à celle de la réaction non catalysée).



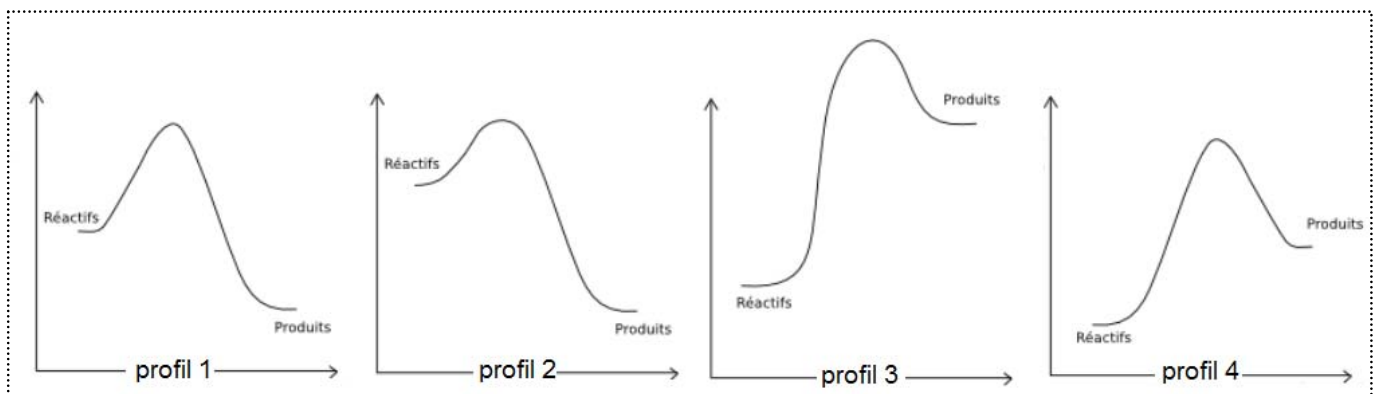
► Application 1



(a) Associer les différents profils réactionnels des schémas ci-dessus avec le type de réactions (*exothermique, endothermique ou athermique*), justifier la réponse.

(b) Sur le document 5, quelle réaction est la plus facile à réaliser (justifier la réponse) ?

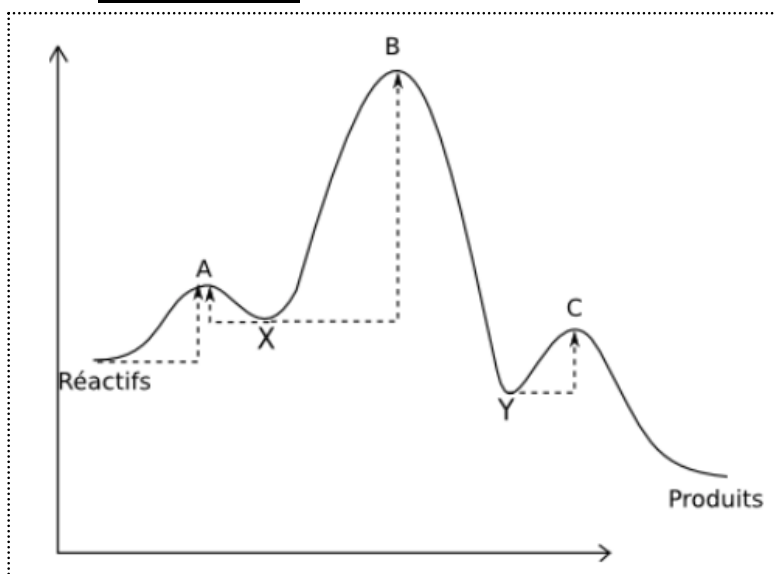
► Application 2



Parmi les 4 profils énergétiques d'actes élémentaires ci-dessous, lequel

- est le plus exoénergétique ?
- est le plus endoénergétique ?
- a l'énergie d'activation la plus grande ?
- a l'énergie d'activation la plus faible ?

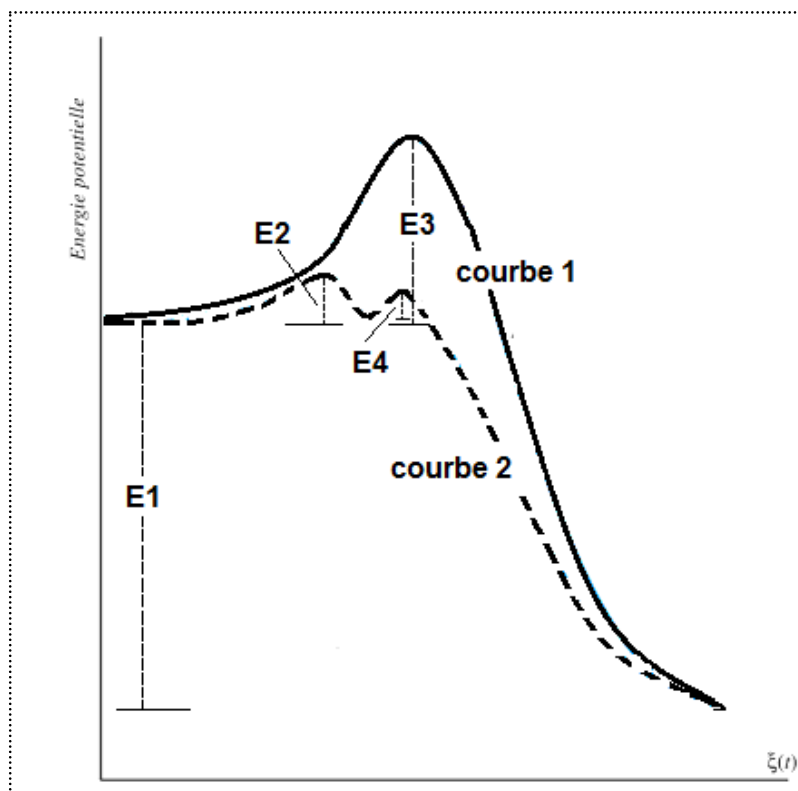
► Application 3



On considère la réaction dont le profil énergétique est ci-contre. Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

- cette réaction se déroule en 3 actes élémentaires
- A est un intermédiaire réactionnel
- Y est un intermédiaire réactionnel
- C est un état de transition
- La deuxième étape est l'étape cinétiquement déterminante

► Application 4



L'amincissement de la couche d'ozone observé dans la stratosphère au-dessus des régions polaires est catalysé par les atomes de chlore. La destruction de l'ozone se déroule alors en 2 étapes :

Etape 1 : $O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$ dont l'énergie d'activation est de **2,1 kJ.mol⁻¹**

Etape 2 : $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$ dont l'énergie d'activation est de **0,4 kJ.mol⁻¹**

Bilan : $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ réaction exothermique libérant **391,9 kJ.mol⁻¹**

(a) Indiquer quelle est la courbe qui représente le profil réactionnel de la réaction catalysée.

(b) Indiquer quelles sont les valeurs des énergies E1, E2, E3 et E4, sachant que l'énergie d'activation de la réaction non catalysée vaut **17,1 kJ.mol⁻¹**