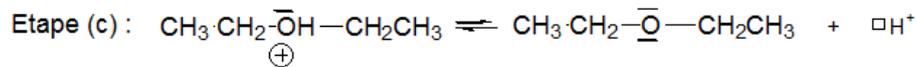
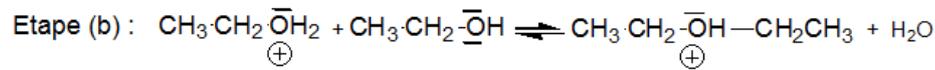
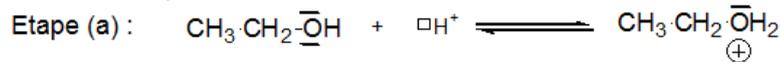


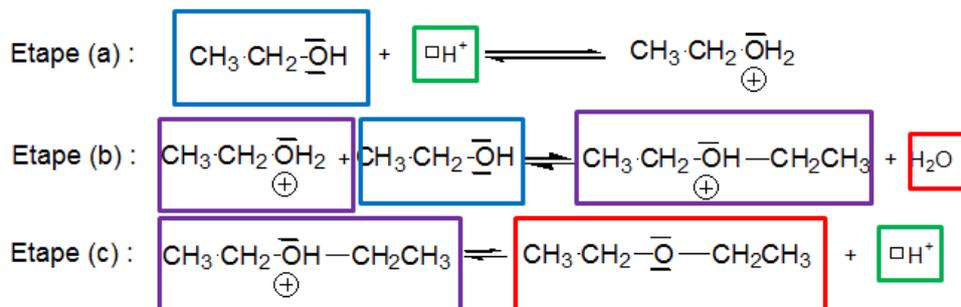
V. Exemples de séquences de mécanismes réactionnels

1. Exemple 1 : Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de déshydratation conduisant à l'éther diéthylique. Il comporte trois étapes.



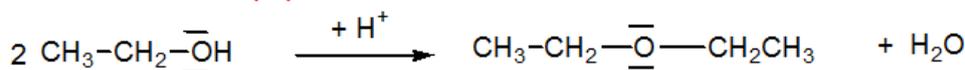
❶ **Reconnaître les réactifs, les produits, les intermédiaires réactionnels et le catalyseur**

- ❖ **Réactif** : espèce chimique engagée initialement qui va subir une modification de structure et être consommée.
- ❖ **Produit** : espèce chimique non engagée qui va se former et s'accumuler.
⇒ Réactif et produit facilement identifiables
- ❖ **Intermédiaire réactionnel** : espèce chimique formée au cours du mécanisme puis consommée
- ❖ **Catalyseur** : espèce qui réagit au cours du mécanisme, qui est régénérée. Elle augmente la vitesse de la réaction en renforçant au niveau microscopique le caractère électrophile ou nucléophile d'un site.



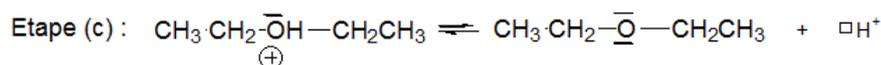
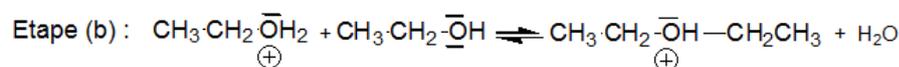
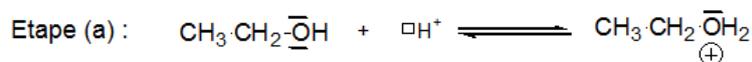
❷ **En déduire le bilan** : on répertorie les réactifs et les produits

❖ **Bilan macroscopique** :



BO :

✓ Reconnaître dans un mécanisme une addition, une substitution, une élimination et une réaction acide-base

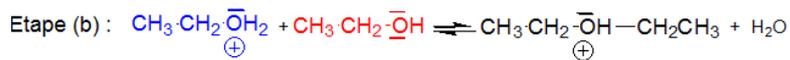
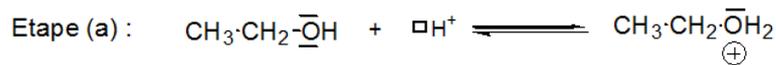


✓ **Etape (a)** : réaction a/b et addition

✓ **Etape (b)** : Substitution Nucléophile
Réactif : Ethanol protoné ; nucléophile : éthanol

✓ **Etape (c)** : réaction a/b et élimination

❖ Montrer qu'un catalyseur exalte le caractère nucléophile ou électrophile d'un site :

▪ **Rôles du catalyseur :**

Ethanol : mauvais nucléophile

Ethanol : C pas assez électrophile et HO⁻, mauvais groupe nucléofuge

⇒ **Protonation :**

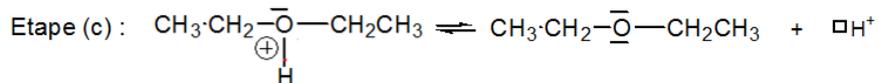
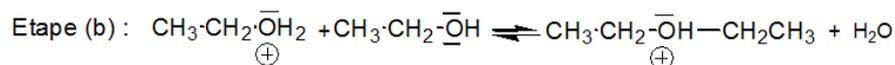
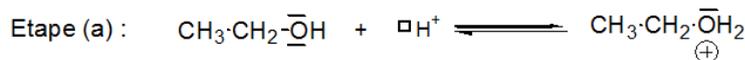


—————>

Catalyse acide : Exaltation du caractère électrophile du carbone
Augmentation du pouvoir nucléofuge

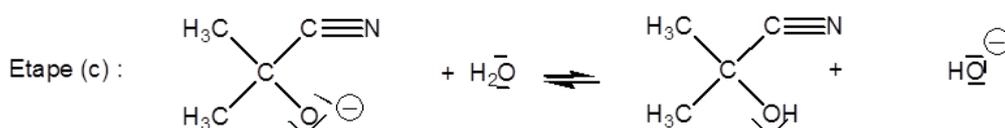
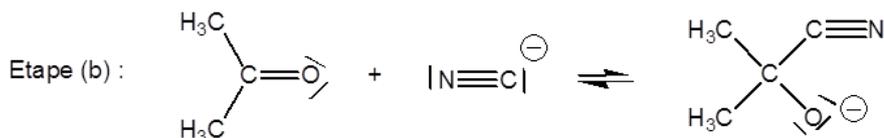
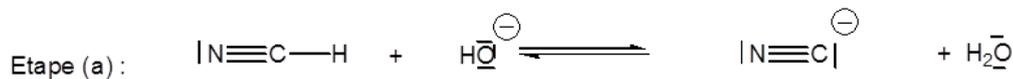
BO :

- ✓ Relier le formalisme des flèches représentant le déplacement des doublets électroniques à la formation ou à la rupture de liaisons dans les étapes d'un mécanisme fourni.



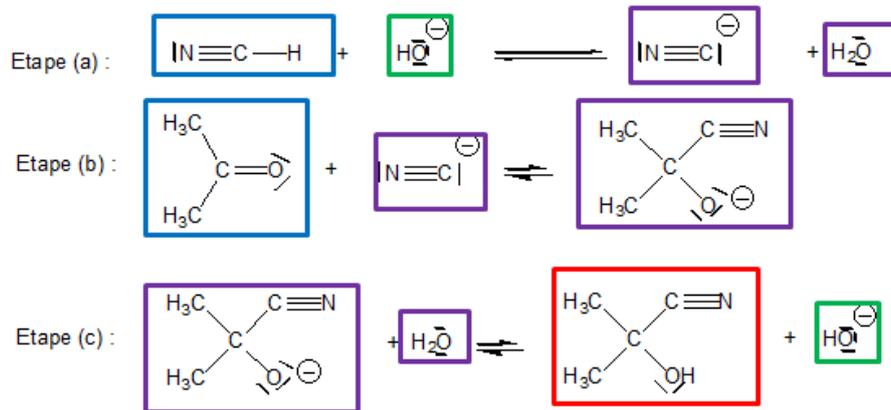
2. Exemple 2 :

Le mécanisme réactionnel proposé est la réaction de l'acide cyanhydrique HCN sur un composé carbonylé.

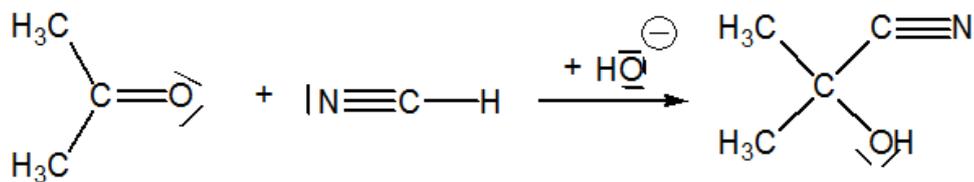


- ✓ Retrouver l'équation d'une réaction à partir d'un mécanisme la modélisant au niveau microscopique.
- ✓ Reconnaître dans un mécanisme une addition, une substitution, une élimination et une réaction acide-base.
- ✓ Relier le formalisme des flèches représentant le déplacement des doublets électroniques à la formation ou à la rupture de liaisons.
- ✓ Montrer qu'un catalyseur renforce le caractère nucléophile ou électrophile d'un site.

❶ **Reconnaître les réactifs, les produits, les intermédiaires réactionnels et le catalyseur**



❷ **En déduire le bilan :**



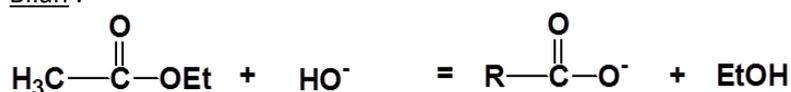
- ✓ Etape (a) : réaction a/b , élimination d'un H⁺
- ✓ Etape (b) : Addition Nucléophile
- ✓ Etape (c) : réaction a/b, addition d'un H⁺
- ✓ **Montrer qu'un catalyseur renforce le caractère nucléophile ou électrophile d'un site.**

HCN : mauvais nucléophile

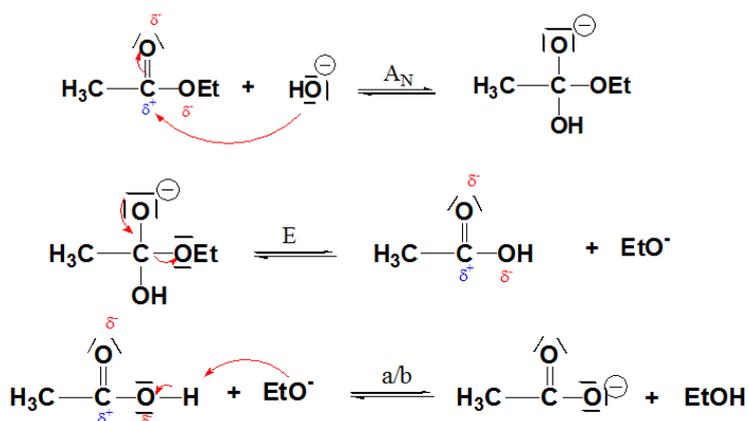
Utilisation de HO⁻ : exaltation du pouvoir nucléophile

3. Exemple 3 : Saponification d'un ester

Bilan :



Analyse microscopique (mécanisme réactionnel)



VI. Profil réactionnel

Objectifs : Relier mécanisme et profil réactionnel : nombre d'étapes, intermédiaires réactionnels, étape cinétiquement déterminante, en comparant les énergies d'activation des différentes étapes.

1. Modèle des collisions

Molécules en perpétuelle agitation ; réactions car collisions entre elles.

- 2 types de collisions:
 - EFFICACES suivies d'une réaction entre les molécules (très rares, moins de 1 sur 1 milliard en phase gazeuse)
 - CHOCS ELASTIQUES des molécules telles des « boules de billard », pas de réaction.
- 2 conditions sont nécessaires pour avoir une collision efficace:
 - Molécules bien orientées l'une par rapport à l'autre
 - Energie cinétique des molécules suffisante pour dépasser les forces de répulsion qui se manifestent aux très courtes distances.
- Remarques:
 - Plus la concentration molaire est grande, plus il y a de molécules, donc plus il y a de collisions et plus la vitesse de réaction augmente.
 - Une augmentation de température augmente la vitesse (E_c) des molécules donc augmente aussi la proportion de collisions efficaces et donc les chances de réaction ($v_{\text{réaction}}$ augmente qd température augmente)

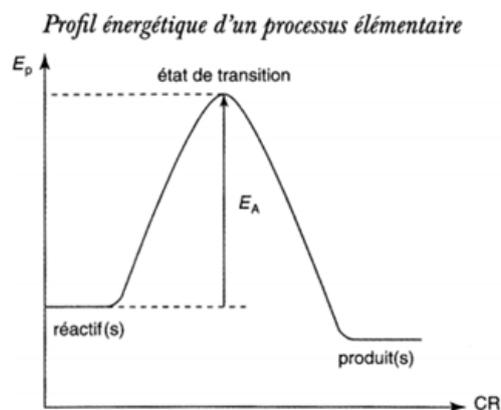
2. Profil énergétique d'une réaction

Représentation schématique de la variation de l'énergie du système au cours de son évolution, de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits):

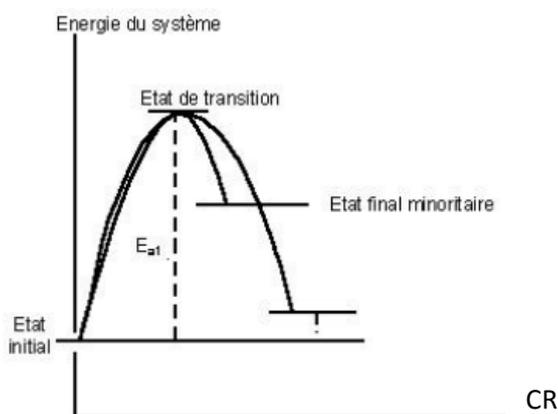
- Ordonnée = énergie potentielle du système en réaction (énergies d'interactions entre les particules chargées, électrons, noyaux+ énergies des mouvements de vibration et de rotation à l'intérieur des molécules).
- Abscisse= variable liée à la progression du déroulement de la réaction (ex: temps)

a. Réaction élémentaire (en une seule étape)

- La collision déclenche à la fois la rupture et la formation des liaisons.
- Soit la réaction : $A \rightarrow B$
On a le profil énergétique suivant, dans le cas d'une réaction exothermique :



Dans le cas d'une réaction endothermique sans intermédiaire réactionnel et pouvant donner deux produits de réaction de niveau d'énergie différent, on obtient le profil énergétique suivant :



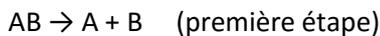
Le produit majoritairement formé est celui de plus basse énergie.

b. Réaction complexe (ici en 2 étapes)

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

Exemple : $AB + C \rightarrow AC + B$

Dont le mécanisme est :



puis



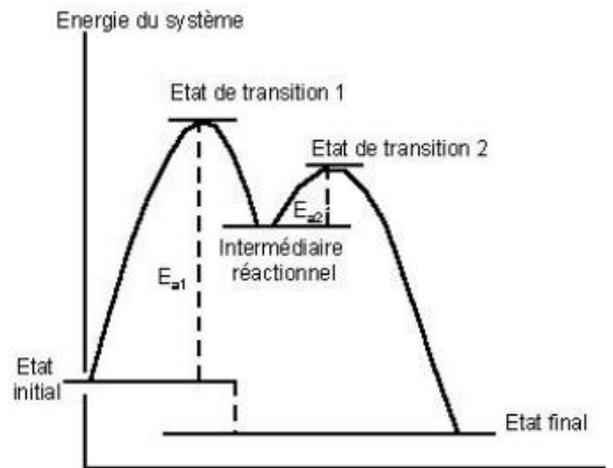
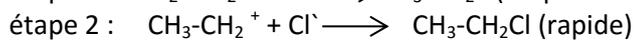
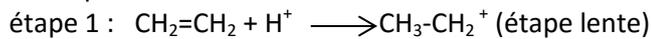
Le profil énergétique d'une réaction complexe présente plusieurs bosses.

Une par étape à l'échelle microscopique (en général).

L'étape (1) est cinétiquement déterminante;

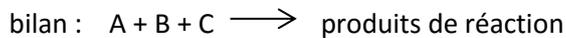
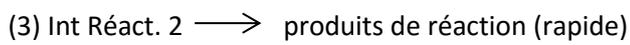
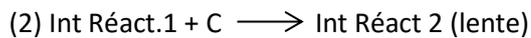
c'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction.

Ici ΔH est négatif, c'est une réaction exothermique. Cela pourrait correspondre à la réaction :



Exemple : Tracer le profil énergétique qui correspond à une réaction exothermique mettant en jeu deux intermédiaires réactionnels. L'étape cinétiquement déterminante est la seconde.

Ceci pourrait correspondre au système suivant :



Energie du système



CR

Correction :

