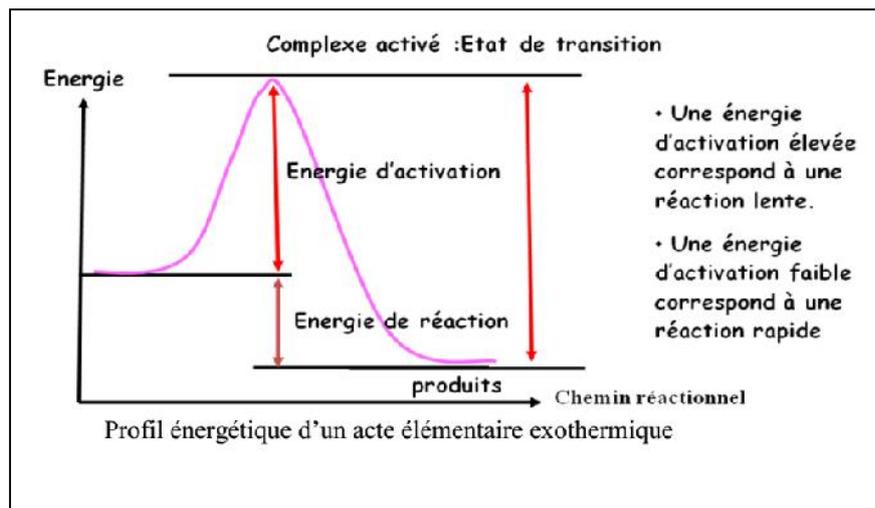


PARAMETRES ENERGETIQUES D'UNE REACTION

I. Paramètres énergétiques d'une réaction :

Ça concerne tout ce qui est en relation avec la variation de l'énergie au cours de la réaction chimique, barrière énergétique et enthalpie de réaction (exemple de la combustion du méthane dans le dioxygène) et le diagramme énergétique (profil énergétique).



Tout d'abord, nous devons rappeler de l'acte réactionnel (réaction élémentaire et réaction complexe). Les transformations chimiques s'effectuent soit en une seule étape, il s'agit alors d'une **RÉACTION ÉLÉMENTAIRE**, soit en deux étapes ou plus, c'est-à-dire par une succession de réactions élémentaires: **RÉACTION COMPLEXE**.

1. Réaction élémentaire (acte élémentaire) : c'est une réaction qui s'effectue en une seule étape. C'est-à-dire :



Le catalyseur diminue l'énergie de l'état de transition.

L'évolution de la réaction, à l'échelle moléculaire, est représentée par le diagramme d'énergie suivant :

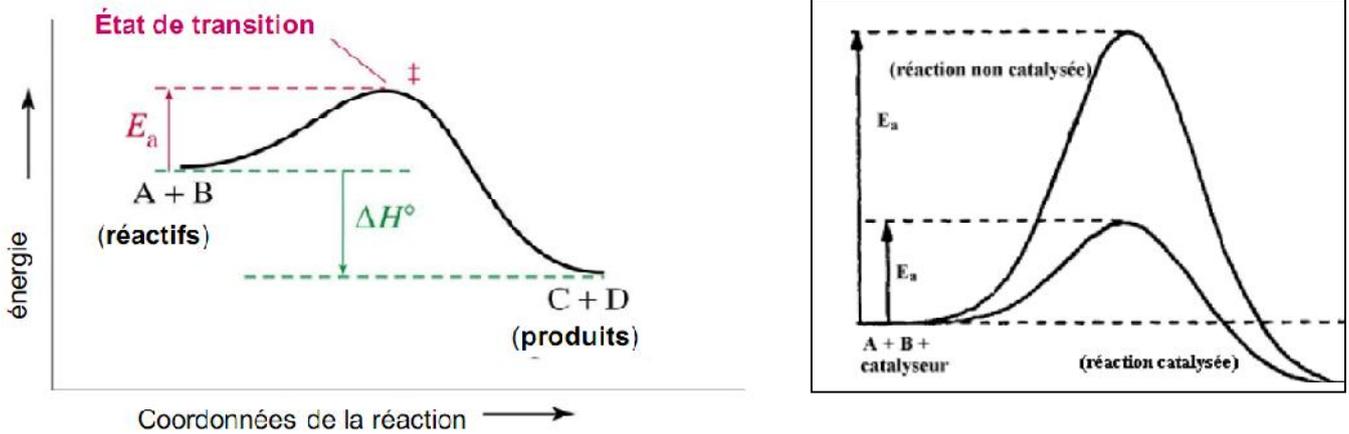


DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE D'UNE RÉACTION ÉLÉMENTAIRE

2. Réaction complexe (acte multiple) : c'est une réaction qui s'effectue au moins en deux étapes.

Réactifs → état de transition-1 → intermédiaire → état de transition-2 → Produits

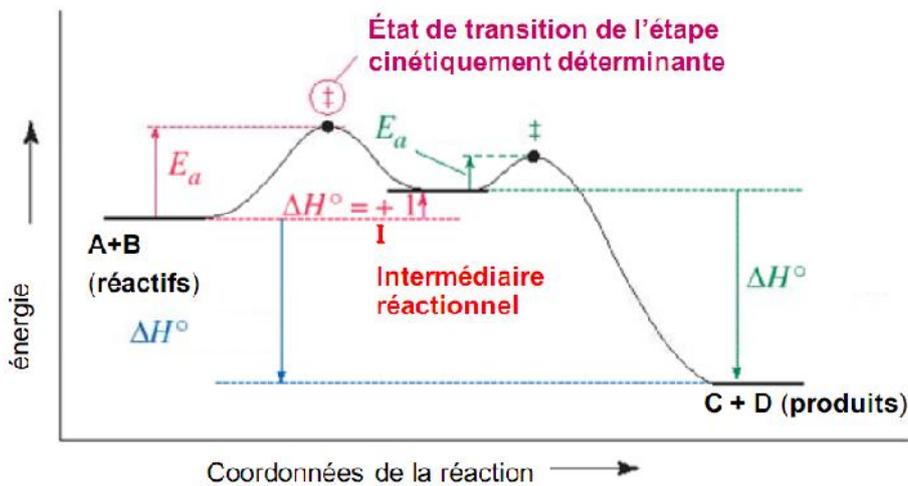
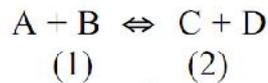


DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE D'UNE RÉACTION À DEUX ÉTAPES

A l'équilibre de la réaction suivante :



La variation d'énergie libre du système pour la transformation (1)→(2) s'écrit :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S$$

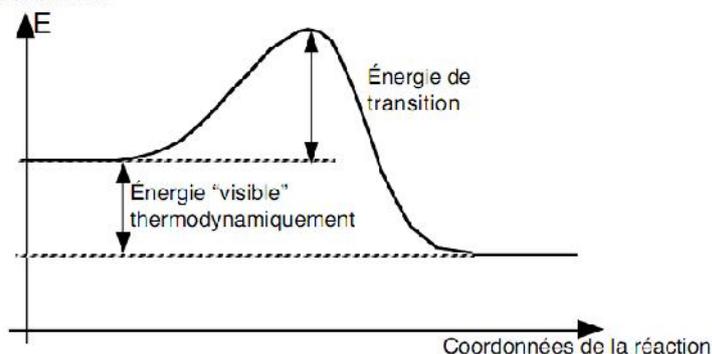
La constante d'équilibre du système est :

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$d(\log K)/dT = \Delta G/RT^2$$

$$\text{d'où : } \log K = -\Delta G/RT = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

La variation de l'énergie d'une réaction en fonction de l'avancement de la réaction présente l'allure suivante :



Plus l'énergie d'activation E_a est élevée, plus la réaction est difficile à réaliser, c'est-à-dire lente. Il faut, par exemple, fournir de l'énergie par chauffage.

$$E_a = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

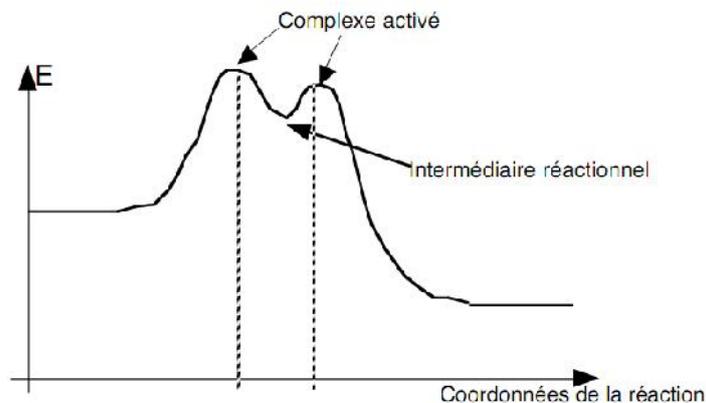
Énergie d'activation Enthalpie d'activation Entropie d'activation

L'énergie de la réaction est la différence entre l'état initial et l'état final.

$\Delta G < 0$ fi réaction exothermique

$\Delta G > 0$ fi réaction endothermique

$\Delta G = 0$ fi réaction athermique



Energie d'activation : c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour qu'une réaction ait lieu. Elle est symbolisée par (E_a), est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. Plus l'énergie d'activation E_a est élevée, plus la réaction est difficile à réaliser, c'est-à-dire lente. Il faut, par exemple, fournir de l'énergie par chauffage.

$$E_a = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

Énergie d'activation Enthalpie d'activation Entropie d'activation

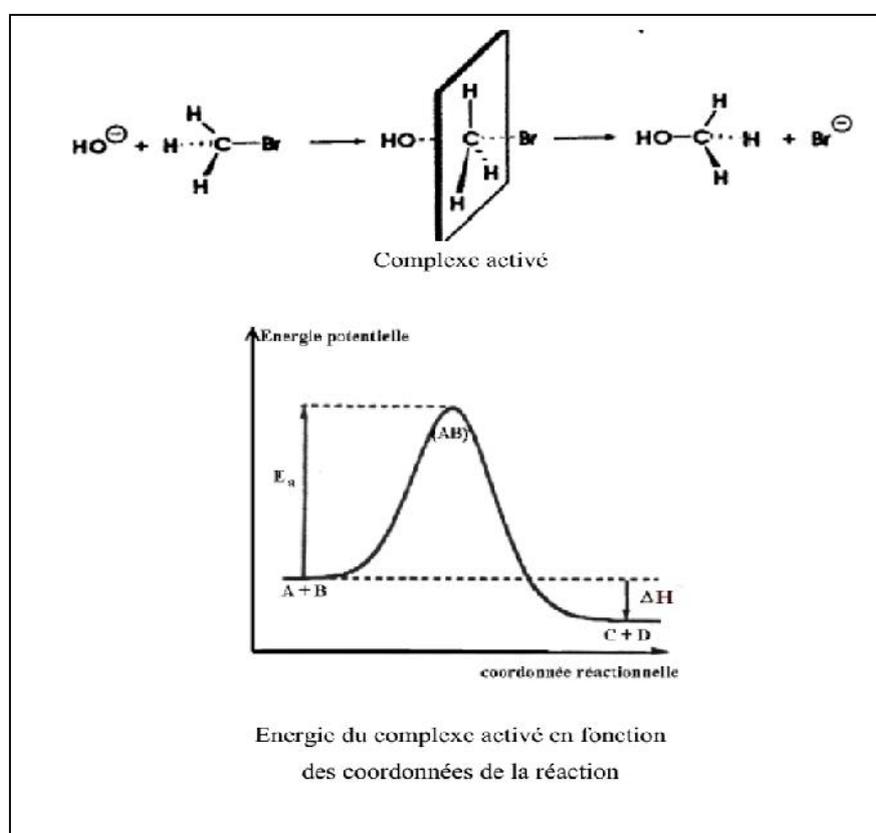
On peut envisager les cas suivants :

- Si l'énergie des produits inférieure à celle des réactifs ; on dit qu'il s'agit d'une réaction exothermique.
- Les réactifs ont à passer une barrière énergétique pour que la réaction se produise.
- L'énergie d'activation : E_a est la différence entre l'énergie des réactifs (état initial) et le sommet de la barrière énergétique (état de transition).

L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé complexe activé ; c'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte (état très instable).

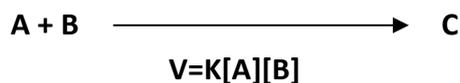
Etape limitante : l'étape ayant l'énergie d'activation la plus élevée, est l'étape la plus lente, donc cinétiquement déterminante (E.C.D).

Exemple : Une réaction de type SN2 (substitution nucléophile d'ordre 2)



Loi d'Arrhenius et vitesse de réaction :

La vitesse de la réaction est déterminée expérimentalement par la relation :



La constante de vitesse est donnée par :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Cette équation s'appelle **équation d'Arrhenius**.

Où :

- **K**, constante de vitesse de la réaction (quand elle existe) ;
- **A**, facteur pré-exponentiel auquel Arrhenius ne donne pas de signification ;
- **E**, énergie d'activation en $J \cdot mol^{-1}$;
- **R**, constante du gaz parfait ($8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;
- **T**, température en kelvins.

L'équation d'Arrhenius :

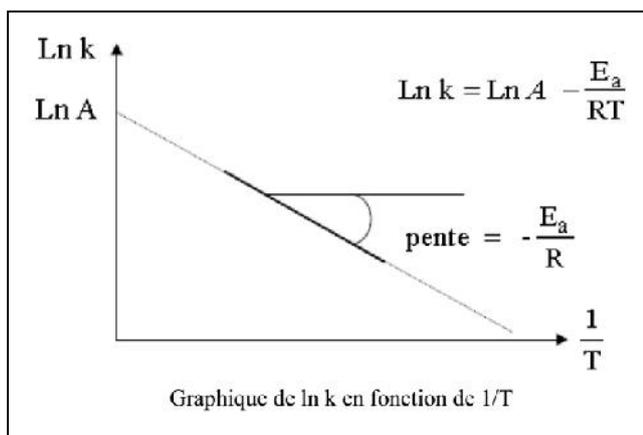
- Permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

- Si on manipule un peu l'équation :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

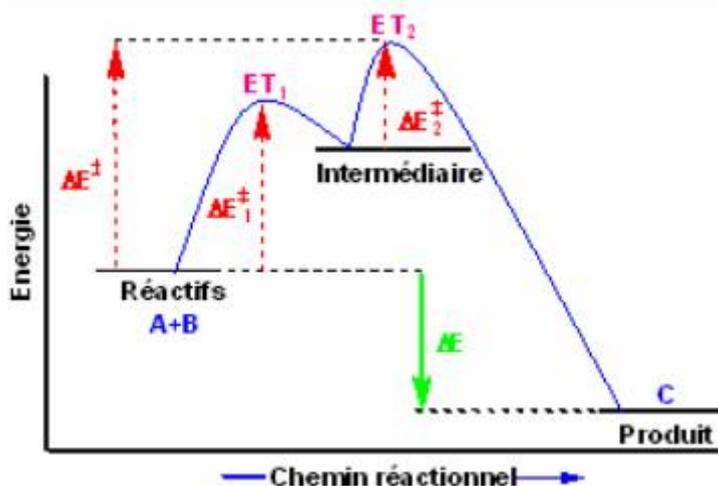
Cette équation prend la forme d'une droite ($y = b + mx$), pour laquelle (**ln A**) est l'ordonnée à l'origine, et (**-Ea/R**) est la pente, dans un graphique de (**ln k**) en fonction de (**1/T**)



ETAT DE TRANSITION & INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

État de transition :

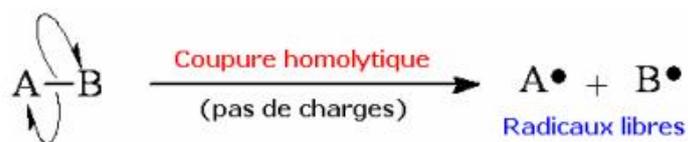
Le maximum de la courbe correspond à l'état généralement appelé état de transition ou complexe activé. Cet état de transition ne peut pas constituer un intermédiaire isolable. À partir de cet état de transition, le système peut aussi bien progresser que régresser, son énergie potentielle diminuant dans les deux cas. L'état de transition est différent d'un intermédiaire réactionnel. En effet, dans l'état de transition, toute élongation interatomique entraîne la rupture, tandis que dans un intermédiaire réactionnel, il peut y avoir des élongations sans rupture.



Intermédiaires réactionnels :

Le ménisque observés sur le profil énergétique d'une réaction complexe et se trouvant entre les états de transition, correspondent aux intermédiaires de la réaction. Les intermédiaires réactionnels sont donc des entités peu stables (durée de vie très courte), par conséquent très réactifs.

Les intermédiaires réactionnels sont issus de coupure homolytique (radicaux) ou hétérolytique (cations/anions).

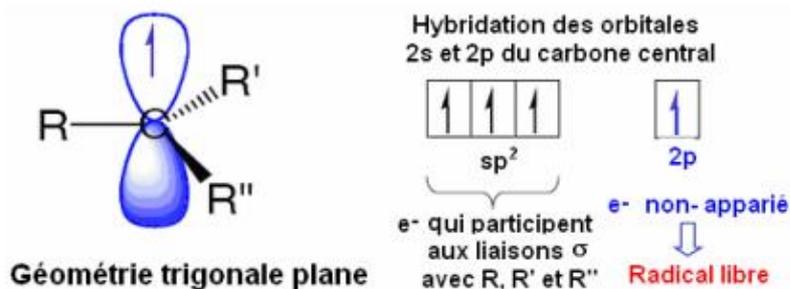


Mécanisme hétérolytique : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).

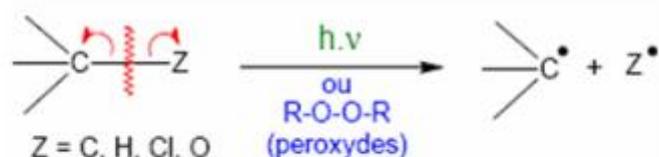


Entre l'étape initiale et finale d'une réaction chimique, se forment des **intermédiaires réactionnels**, peu stables, à durée de vie très courte. Ces espèces chimiques sont entièrement consommées à la fin de la réaction, ils ne figurent donc pas dans l'équation stœchiométrique.

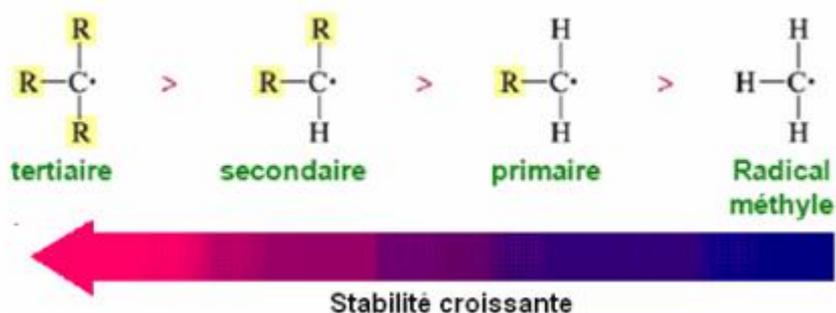
a) **Les radicaux libres** : ce sont des atomes neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique ($^{\bullet}\text{CH}_3$).



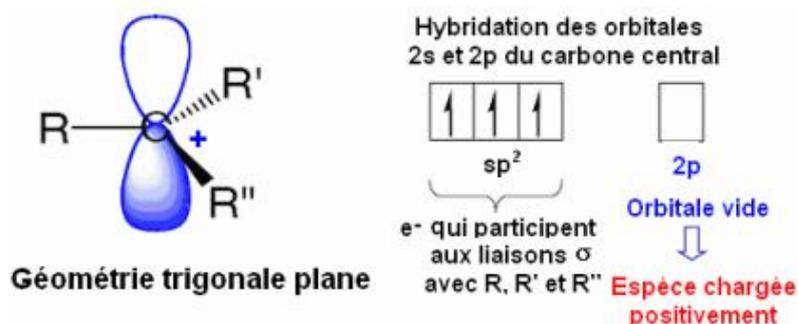
Les radicaux résultent d'une rupture homolytique (symétrique) d'une liaison covalente. Leur rupture s'effectue facilement par chauffage en présence de peroxydes ou par irradiation (rayonnement photochimique).



La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.

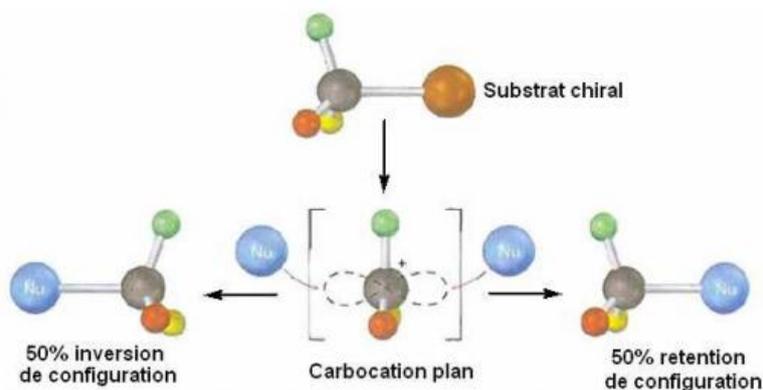


b) Les carbocations : ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.



Le carbocation possède 6 électrons, il est plan et hybridé sp^2 ; l'orbitale vacante est située perpendiculairement au plan formé par les trois liaisons σ .

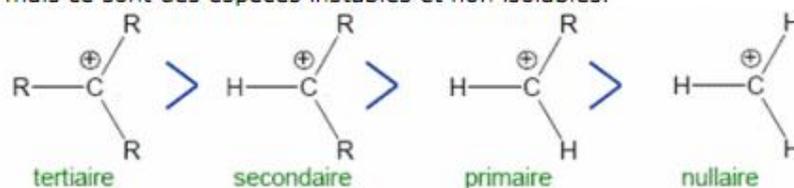
Le carbocation étant électrophile (charge positive), un nucléophile pourra l'attaquer soit d'un côté du plan soit de l'autre, ce qui peut avoir une influence sur la stéréochimie du produit obtenu.



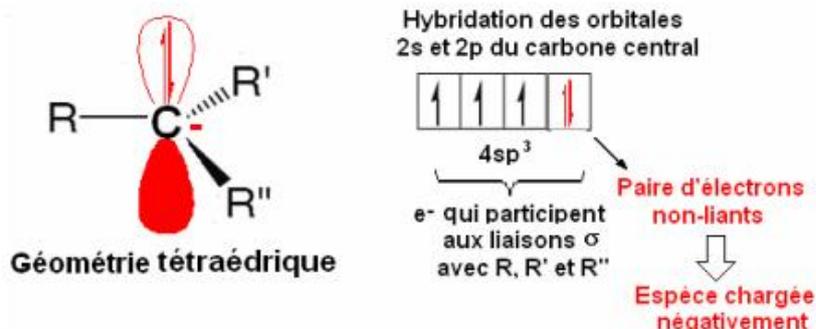
Les carbocations résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électronégatif :



Possédant un déficit électronique, ces espèces sont très réactives et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.



c) **Les carbanions** : ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone. Ils ont une géométrie tétraédrique donc hybridation sp^3 .

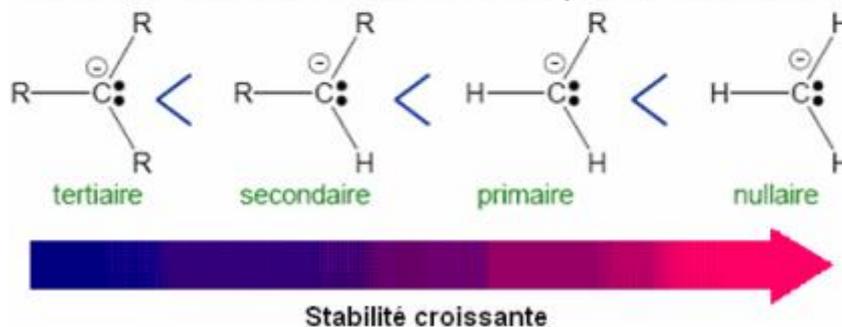


Les carbanions résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome moins électronégatif que le carbone.



Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolables. Ils possèdent un excédent électronique et une charge négative; une de leurs orbitales possède un doublet d'électrons.

Les groupements alkyle, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce. Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.



Pour plus de détail, il est très utile pour l'étudiant de revoir les cours de 1^{ère} et 2^{ème} année de chimie organique (effet du solvant, géométrie des intermédiaires réactionnels ...)