

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

1 Processus Élémentaire

1.1 Définitions

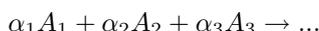
Un **processus élémentaire** est une réaction chimique dont le bilan traduit ce qui se passe microscopiquement. Un processus élémentaire doit :

- faire intervenir un nombre limité de réactifs
- modifier un nombre restreint de liaisons

La **molécularité** d'un processus élémentaire correspond au nombre de réactifs (1, 2 ou 3 maximum).

1.2 Loi de Van't Hoff

Soit le processus :



La vitesse du processus est : $v = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2}[A_3]^{\alpha_3}$

L'ordre global du processus correspond à la molécularité (loi d'Arrhénius pour k).

1.3 Interprétation

Une réaction nécessite un choc efficace pour se produire. La probabilité d'avoir un choc dépend des concentrations. L'énergie d'activation E_a correspond à une barrière de potentiel qui doit être franchie par les réactifs : ils doivent avoir suffisamment d'énergie cinétique. La probabilité de chocs augmente avec la température.

2 Intermédiaire réactionnel

2.1 Définitions

Une réaction n'est pas forcément un processus élémentaire, mais peut se décomposer en un ensemble de processus élémentaires. L'organisation de ces processus s'appelle mécanisme réactionnel.

Un **intermédiaire réactionnel** (I_R) est une espèce chimique qui intervient pendant le déroulement de la réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan.

2.2 Mode de formation des I_R

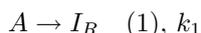
Soit une molécule $A - B$. Elle se casse en 2 molécules, 2 types de ruptures sont possibles :

- Rupture homolytique (cassure symétrique) : A et B gardent chacun un e^- . $AB \rightarrow A^\cdot + B^\cdot$. Ce type de rupture apparaît si la liaison $A - B$ est peu polaire (a lieu essentiellement en phase gazeuse).
- Rupture hétérolytique (cassure asymétrique) : $AB \rightarrow A^+ + B^-$. L'espèce la plus électro-négative garde les e^- (a lieu essentiellement en solution).

Ces deux ruptures nécessitent un apport d'énergie.

2.3 Principe de Bodenstein ou Approximation de l'État Quasi Stationnaire (AEQS)

Soit la réaction : $A \rightarrow C$



I_R est très réactif donc $k_2 \gg k_1$:

$$\frac{d[I_R]}{dt} = 0 \quad (\text{vrai au bout d'une période d'induction})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = v_2 = v_1 = k_1[A]$$

Le processus (1) impose sa vitesse à la réaction (principe de l'étape cinétiquement déterminante).

Pendant une réaction, si un processus élémentaire i a une constante de réaction k_i très faible devant les autres, alors il impose sa vitesse aux autres (étape cinétiquement déterminante) [un peu comme un boulet ndlr]. Comme quoi, rien ne sert de courir...

3 Mécanismes réactionnels complexes

3.1 Par stades (séquence ouverte)

C'est une succession de processus élémentaires où chaque I_R produit est consommé par un processus suivant sans être régénéré.

3.2 En chaînes (séquence fermé)

Un (ou plusieurs) I_R est consommé puis régénéré suivant une suite cyclique ou non. Les intermédiaires réactionnels sont appelés porteurs de chaîne.

Architecture :

- Initiation : formation du 1^{er} I_R .
- Propagation : Le porteur de chaîne est consommé puis régénéré. Si le porteur donne un porteur on parle de **chaîne simple**. Si le porteur en donne plusieurs, on parle de **chaîne ramifiée**.
- Rupture : Lorsque le porteur de chaîne est consommé sans régénération.

En général, pour une réaction en chaîne simple, le bilan de l'ensemble de la réaction correspond au bilan de la phase de propagation.