

Cinétique
chimique

Chapitre 2

Dynamique microscopique (suite)

II - Mécanismes réactionnels

Position du problème :

On a vu au chapitre précédent qu'une réaction macroscopique $A+2B=C+3D$ pouvait être écrite de différentes façons, et que certaines avait un ordre, d'autres non, et que cela se déterminait par des mesures expérimentales.

On voudrait maintenant comprendre, interpréter, ces ordres. Pour cela, il faut se placer au niveau microscopique et reconstituer le puzzle ... Comment les **entités** A et B deviennent-elles C et D ???

II.1 Intermédiaires réactionnel

La première étape pour répondre à cette question est de rechercher dans le milieu réactionnel s'il apparaît, au moins transitoirement, d'autres entités que celles qui constituent les produits et les réactifs.

Définition : un intermédiaire réactionnel est une entité qui ne fait pas partie des réactifs ni des produits d'une réaction mais qui apparaît dans le milieu lorsque la réaction se déroule.

En général, les intermédiaires sont instables, très réactifs et ont une durée de vie courte ; leur concentration reste alors faible devant celle des réactifs et produits, mais **ils sont détectables**.

(par des méthodes stéréoscopiques notamment, ou on peut déduire leur présence de manière indirecte : étude cinétique, marquage isotopique, etc...)

Exemple d'intermédiaires : les radicaux libres.

On prend l'exemple de la réaction d'équation : $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

Pourquoi est-il peu plausible que cette réaction puisse se dérouler en un seul choc microscopique, sans faire apparaître d'intermédiaire réactionnel ?

Cette intuition se confirme ! Lorsque la réaction se déroule, on détecte, en faibles concentrations :

Ces entités sont appelées des radicaux (libres) car :

Aspect énergétique : lorsqu'il existe des intermédiaires, il y a forcément plusieurs processus microscopiques qui prennent place, certains où ils se forment, d'autres où ils sont détruits...

Il y a donc en réalité plusieurs réactions qui sont en train de se dérouler dans le milieu !

Le profil énergétique complet de la réaction a donc l'allure suivante (montrer plusieurs étapes avec I_1 et I_2) :

On peut alors donner une définition énergétique d'un intermédiaire :

Un intermédiaire réactionnel est une entité située à un minimal local d'énergie potentielle, et possédant par conséquent une durée de vie. C'est pourquoi il est détectable.

Attention : ne pas confondre un intermédiaire réactionnel (IR) avec un complexe activé (CA) qui, lui, n'est pas détectable !

II.2 Processus (ou acte) élémentaire

Quand on a détecté tous les intermédiaires réactionnels, on essaie de reconstituer les différentes étapes microscopiques qui permettent, dans l'ordre de passer des réactifs aux produits en faisant apparaître tour à tour ces intermédiaires.

Exemple pour la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$:

On obtient alors un certain nombre d'étapes, qui correspondent à des processus microscopiquement très simples et réalistes, et qui ne sont plus décomposables : ces différents processus sont appelés des actes élémentaires.

a) Définition d'un acte élémentaire

On peut donner deux définitions d'un acte élémentaire :

Un acte élémentaire est un processus microscopique simple (*par exemple une liaison formée et une liaison rompue*) et **irréductible** (*non décomposable en processus plus simples, c'est-à-dire qu'un acte élémentaire ne fait pas apparaître d'intermédiaire réactionnel*).

... ou une définition énergétique :

Un acte élémentaire est une étape du chemin réactionnel entre deux minima locaux d'énergie.

b) Mécanisme réactionnel

Définition : le mécanisme réactionnel est la décomposition en actes élémentaires d'une réaction chimique.

Exemple d'un mécanisme avec apparition de deux intermédiaires I_1 et I_2

Équation des actes élémentaires : Profil énergétique :

N.B. Pour écrire l'équation d'un acte élémentaire, on utilise un formalisme similaire à celui qu'on a utilisé pour écrire l'équation d'une réaction macroscopique, mais il y a deux différences notables :

- utilisation exclusive de la flèche simple :

- unicité des nombres stœchiométriques, qui représentent la molécularité de chaque entité dans l'acte élémentaire (voir paragraphe suivant).

c) Molécularité d'un acte élémentaire

Définition :

La molécularité est le nombre d'entités qui se rencontrent lors d'un processus élémentaire.

Molécularité partielle (pour une entité donnée) / molécularité globale (pour l'acte élémentaire)

Exemple :

La molécularité est nécessairement un entier, et elle ne peut prendre que trois valeurs :

$m = 1$: décomposition spontanée (c'est en fait souvent sous l'effet du « tiraillement » du solvant ; ou alors une décomposition radioactive,)

$m = 2$: cas le plus fréquent, c'est un choc

$m = 3$: choc de trois entités en même temps (ce qui est a priori rare car très peu probable !)

À retenir : La constitution d'une molécule X_2 à partir d'une rencontre de deux atomes X (molécularité 2) est impossible. Il y a en effet nécessité de dissiper l'énergie par un partenaire de choc (sans partenaire de choc pour emporter de l'énergie, la redissociation de X_2 est immédiate).

Remarque : ce partenaire de choc n'est pas nécessaire lorsqu'il s'agit de rassembler des fragments, car l'énergie peut se dissiper dans les autres liaisons.
Exemple :