

EVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTEME CHIMIQUE : VITESSES DE REACTIONS

« Le meilleur moyen d'avoir une bonne idée est d'en avoir beaucoup »

Linus Pauling

I - INTRODUCTION

La **thermodynamique** nous renseigne sur la possibilité où l'impossibilité qu'une réaction puisse se produire dans des conditions données (température, pression etc...). Par exemple la thermodynamique nous dit qu'à 25°C la réaction $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$ doit être totale.

Cependant l'expérience nous indique le contraire. Pourquoi ? En réalité cette réaction a bien lieu mais avec une vitesse infiniment lente (on définira de façon précise ce que l'on entend par vitesse pour une réaction chimique).

On se rend compte que la thermodynamique seule n'est pas suffisante pour décrire une réaction chimique. En effet, la thermodynamique ne s'intéresse qu'au point de départ (l'état initial) et qu'au point d'arrivée (l'état final) d'une transformation chimique et ignore ce qui se passe entre ces deux états et le temps nécessaire pour aller du point de départ au point d'arrivée.

La cinétique chimique a pour objet l'étude de la vitesse à laquelle se déroule une réaction chimique. Elle étudie donc ce qui se passe entre l'état initial et l'état final d'un système au cours d'une transformation chimique, état initial et état final qui sont entièrement décrits par les seules lois de la thermodynamique. Pour résumer :

Objet de la cinétique chimique

Etude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

Il y a deux cas de non évolution d'une réaction chimique au cours du temps :

⇒ **La réaction est thermodynamiquement impossible.**

⇒ **La réaction est thermodynamiquement possible mais la vitesse d'évolution est infiniment lente, on parle de blocage cinétique.**

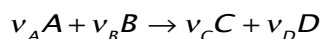
La cinétique chimique nous fournit un outil précieux pour l'étude des réactions chimiques aussi bien à l'échelle **macroscopique** qu'à l'échelle **moléculaire**. A l'échelle macroscopique, elle nous apporte des informations sur les processus chimiques complexes tels que ceux qui se déroulent dans le corps humain ou dans l'atmosphère terrestre. La cinétique chimique (en particulier la notion de catalyse) est indispensable dans l'industrie chimique où le contrôle de la vitesse d'une transformation chimique est primordial. La cinétique chimique va nous apporter des informations sur **la nature et le mécanisme**, à l'échelle des molécules, d'une réaction chimique

II – VITESSE DE REACTION

Le système que nous allons étudier va être le siège de réactions chimiques. Il est d'usage de qualifier, en particulier dans l'industrie chimique ce système de **réacteur**. Le réacteur représente l'enceinte physique où se déroule la réaction chimique. Dans le cadre du programme, nous allons nous placer dans les hypothèses suivantes :

- ✓ Le réacteur est **fermé**, il n'échange pas de matière avec l'extérieur.
- ✓ Le réacteur est de composition **uniforme**. Grâce à une bonne agitation, la composition du mélange est la même en tout point du réacteur.
- ✓ Le réacteur sera **isochore**, son volume restera constant au cours du temps : $V = cste$.
- ✓ Le réacteur sera placé en contact avec un thermostat à la température T (par exemple l'atmosphère) ce qui lui assure une **température quasi constante** : $T = cste$.

On considère une réaction chimique modélisée par l'équation de réaction suivante :



Nous avons introduit dans un chapitre précédent l'avancement de réaction $\xi(t)$ ou $x(t)$ (en mol) de tel façon que :

$$\underbrace{n_A(t) = n_A(0) - \nu_A \xi(t) \quad n_B(t) = n_B(0) - \nu_B \xi(t)}_{\text{REACTIFS}}$$
$$\underbrace{n_C(t) = n_C(0) + \nu_C \xi(t) \quad n_D(t) = n_D(0) + \nu_D \xi(t)}_{\text{PRODUITS}}$$

L'évolution temporelle du nombre de moles des différentes espèces est donnée par :

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = -\nu_A \frac{d\xi(t)}{dt} \quad \frac{dn_B(t)}{dt} = -\nu_B \frac{d\xi(t)}{dt}$$
$$\frac{dn_C(t)}{dt} = \nu_C \frac{d\xi(t)}{dt} \quad \frac{dn_D(t)}{dt} = \nu_D \frac{d\xi(t)}{dt}$$

D'un point de vue expérimental, on mesure l'évolution des concentrations en fonction du temps, ainsi en divisant les équations précédentes par V , on obtient :

$$\frac{1}{V} \frac{dn_A(t)}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{\nu_A}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \quad \frac{1}{V} \frac{dn_B(t)}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{\nu_B}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$$
$$\frac{1}{V} \frac{dn_C(t)}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{\nu_C}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \quad \frac{1}{V} \frac{dn_D(t)}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{\nu_D}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

Les expressions précédentes nous permettent de définir la **vitesse de réaction** $v(t)$:

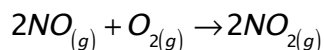


Vitesse de réaction

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Exemple :

On considère la réaction suivante :



La vitesse de réaction est donnée par :

$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$$

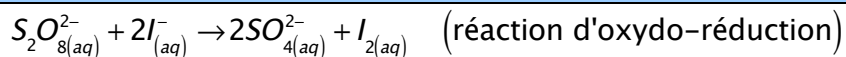
Il est possible de s'intéresser à la vitesse de disparition d'un seul réactif ou à la vitesse de formation d'un seul produit. On définit alors :

$$\text{Vitesse de formation de } C : v_{f,C} \equiv \frac{d[C]}{dt} \quad (\text{idem pour } D)$$

$$\text{Vitesse de disparition de } A : v_{d,A} \equiv -\frac{d[A]}{dt} \quad (\text{idem pour } B)$$

On notera que toutes les vitesses précédemment définies sont toutes positives et s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$. Attention très souvent, on rencontre comme unité $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice d'application :



Donner l'expression des vitesses suivantes pour l'équation de réaction ci-dessus :

vitesse de la réaction \equiv

vitesse de formation (volumique) de $I_2 \equiv$

vitesse de disparition de $I^- \equiv$

III – FACTEURS CINÉTIQUES

Il s'agit des facteurs (ou paramètres) physico-chimiques qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique. Nous allons étudier les facteurs importants suivants :

⇒ La **CONCENTRATION DES REACTIFS**.

⇒ La **TEMPERATURE DU SYSTEME**.

⇒ Les **CATALYSEURS** (quelques mots).

3.1 Le facteur concentration

La concentration des réactifs a une influence importante sur la vitesse de la réaction. En général, si la concentration augmente, la vitesse augmente aussi car il y a plus de réactifs par unité de volume. Ainsi les chances de rencontre à l'échelle des molécules entre les réactifs augmente et par conséquent la vitesse de la réaction.

a) Réaction avec et sans ordre

On considère l'équation de réaction suivante : $v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$. On suppose qu'elle est totale dans le sens direct.

Par définition, à une température T donnée, la réaction admet un ordre si l'on peut écrire :

$$v \stackrel{\text{par définition}}{\equiv} -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} \dots \stackrel{\text{si la réaction admet un ordre}}{\equiv} k(T) [A]^m [B]^n$$



$k(T) \equiv$ constante de vitesse de réaction qui dépend de la température

$m \equiv$ ordre partiel par rapport à A , nombre quelconque $\in \mathbb{R}$

$n \equiv$ ordre partiel par rapport à B , nombre quelconque $\in \mathbb{R}$

Commentaires :

- ✓ Si v ne peut pas s'écrire sous la forme $k[A]^m[B]^n$ alors la réaction n'admet pas d'ordre.
- ✓ $m+n =$ ordre global de la réaction.
- ✓ m et n n'ont à priori aucun lien avec les coefficients stœchiométriques.
- ✓ Il ne faut pas confondre k avec les constantes d'équilibre thermodynamique que l'on note habituellement K .
- ✓ k à la dimension de $v/[A]^m[B]^n$.

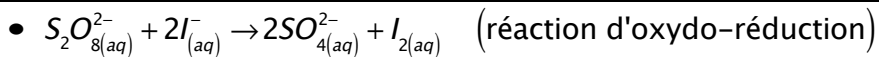
b) Ordre initial et ordre courant

La réaction peut avoir un ordre seulement au début de la réaction, aux instants proches de l'instant initial. Dans ce cas, on peut écrire :

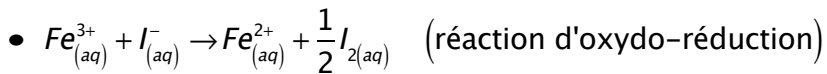
$$v_0 = k [A]_0^m [B]_0^n$$

Les indices 0 indiquent des grandeurs prises à l'instant initial. La réaction admet un **ordre initial** mais **pas d'ordre courant** $\forall t$.

Exemple :



$v = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$. Cette réaction admet un ordre. L'ordre vaut 1 par rapport à I^- et par rapport à $S_2O_8^{2-}$. L'ordre global vaut 2.

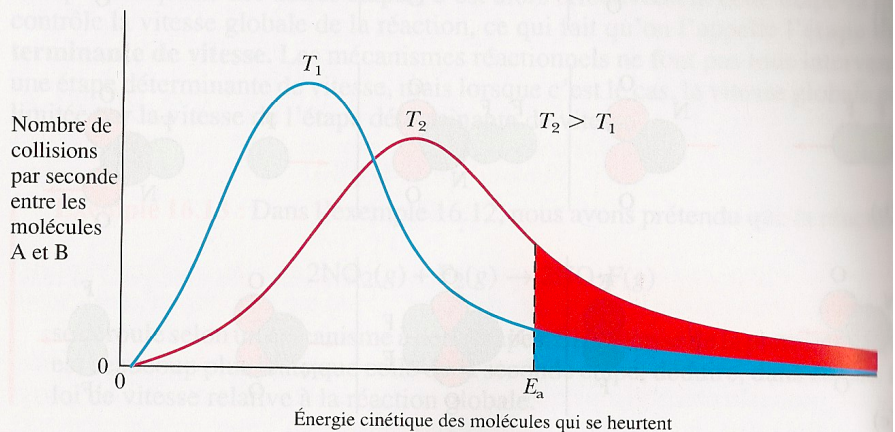


$v = k_1 \frac{[Fe^{3+}][I^-]^2}{1 + k_2 \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}}$. Cette réaction n'a pas d'ordre courant.

$v_0 = k_1 [Fe^{3+}]_0 [I^-]_0^2$. Cette réaction admet un ordre initial car à $t \approx 0$, $[Fe^{2+}] \ll [Fe^{3+}]$.

3.2 Le facteur température

Figure 16.9 Mises en graphique du nombre de collisions entre des molécules A et B par unité de temps en fonction de l'énergie cinétique des molécules qui se heurtent à deux températures, T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$). On remarquera que l'aire qui apparaît sous la courbe au-delà de E_a est plus importante dans le cas de la courbe T_2 que dans le cas de la courbe T_1 . Le nombre de collisions caractérisées par une énergie cinétique E_a ou supérieure à E_a augmente lorsque la température s'accroît.



La constante de vitesse de réaction est une fonction croissante de la température. Son évolution est donnée par la relation d'Arrhenius :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

✓ A est le facteur de fréquence et a la même unité que k (propre à chaque réaction).

✓ La représentation graphique $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$ permet d'accéder expérimentalement à E_a (cf. suite de ce chapitre).

✓ E_a est l'énergie d'activation (en $J \cdot mol^{-1}$). Elle représente la **barrière d'énergie** que doivent franchir les réactifs pour que la réaction puisse se dérouler. Les figure ci-dessous, qui représentent le **profil (ou chemin) réactionnel** d'une réaction donnée, donnent l'interprétation physique de E_a . Les réactifs ont une énergie donnée au départ. A la fin, les produits de la

réaction se retrouvent avec une autre valeur d'énergie. Entre temps, au cours de l'avancement de la réaction, le système se trouve dans un **état de transition** au sommet de la barrière d'énergie que doivent franchir les réactifs. E_a donne la hauteur de cette barrière. Nous verrons plus en détail, dans le chapitre suivant, les profils réactionnels. Nous parlerons de $\Delta_r U$ (énergie de réaction) dans le cours de thermochimie. Pour l'instant, il nous suffit de comprendre que $\Delta_r U$ représente la différence entre l'énergie des réactifs (état initial du système) et l'énergie des produits (état final du système).

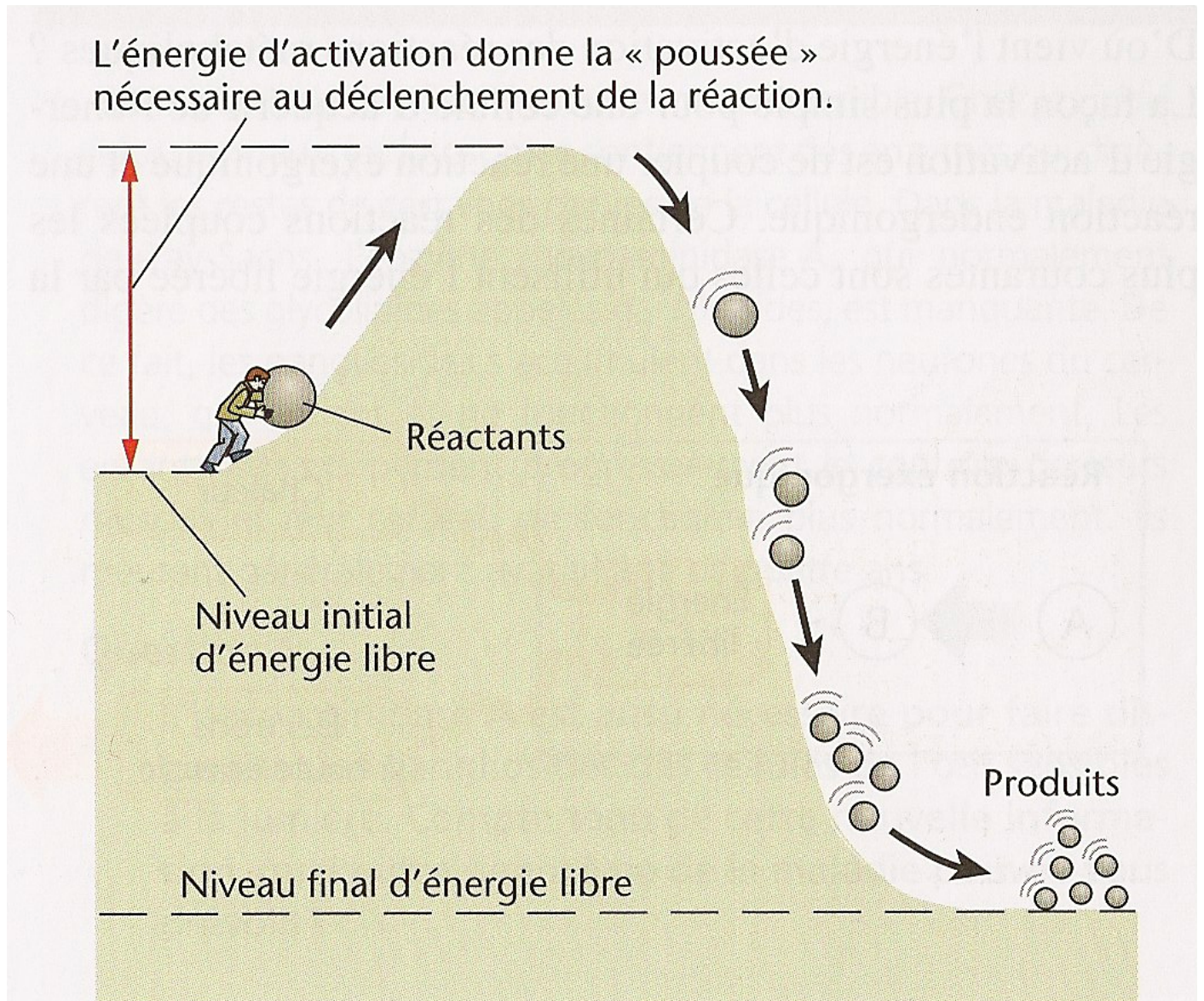


FIGURE 4.3 L'énergie d'activation est l'énergie qu'il faut apporter aux réactants pour qu'une réaction se produise.

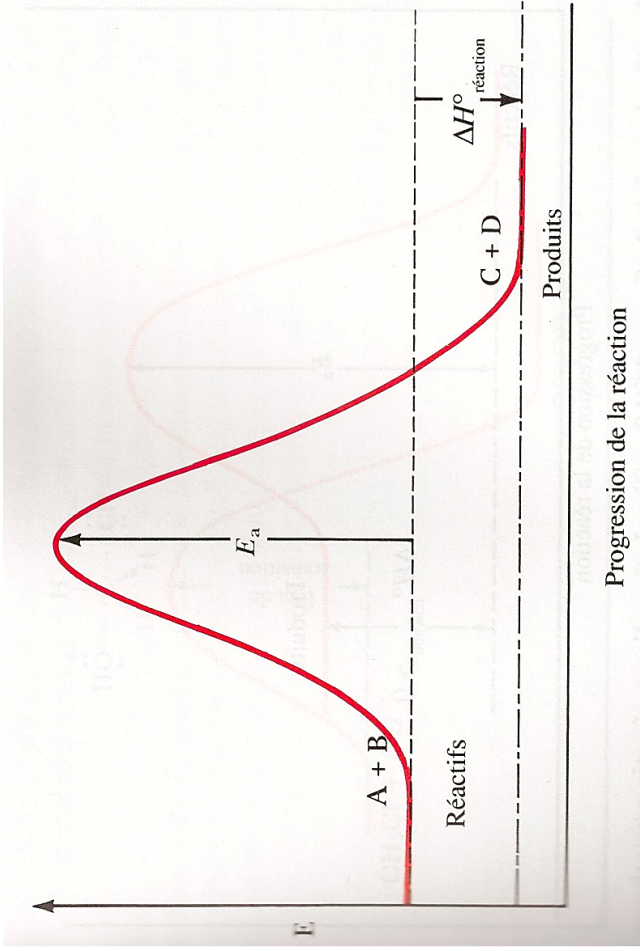


Figure 16.10 Le profil énergétique des molécules au fur et à mesure que la réaction $A + B \rightarrow C + D$ se déroule. Il n'existe aucune corrélation entre la valeur de E_a et celle de la variation d'énergie globale de la réaction, $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$.

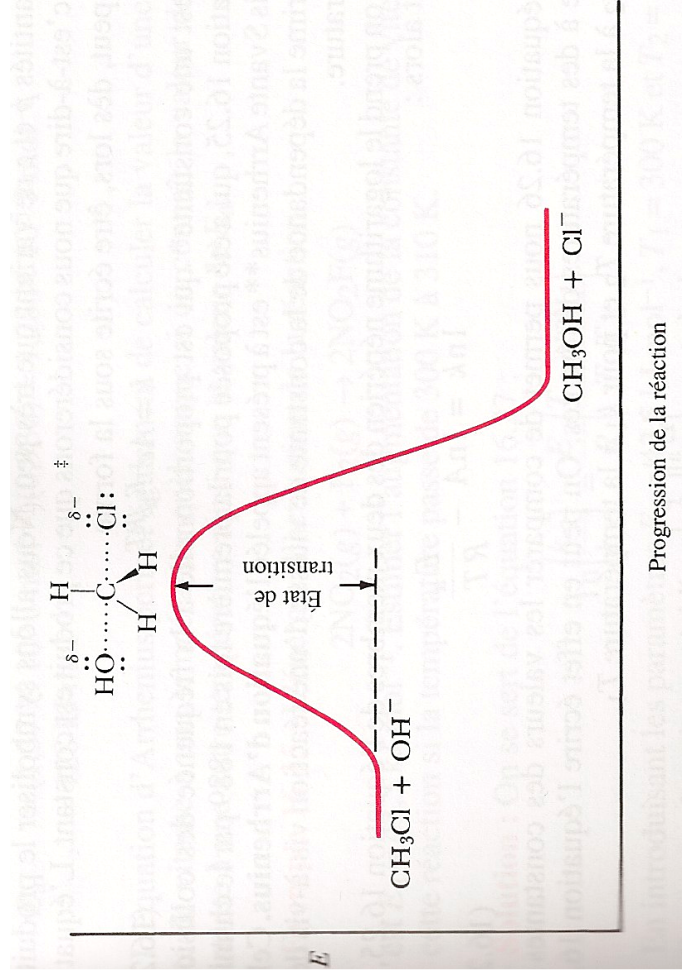
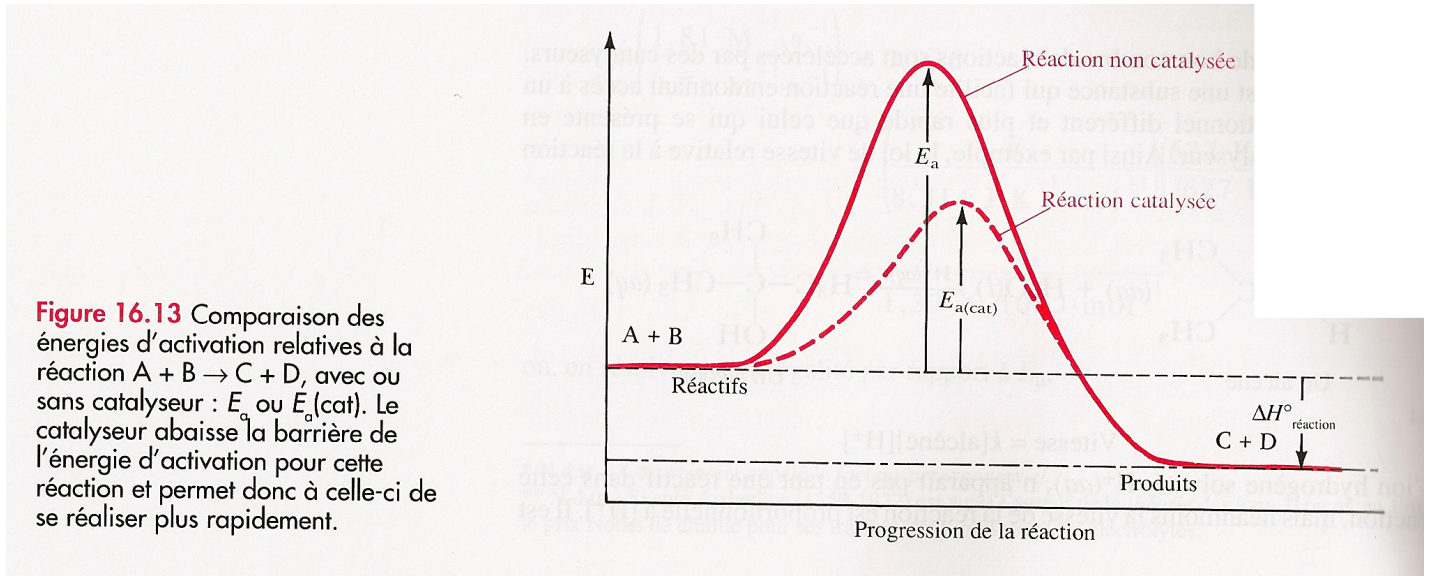


Figure 16.12 Profil réactionnel correspondant à la substitution d'un atome de chlore par un groupe hydroxyle dans le chlorométhane. Il n'y a qu'un seul état de transition, dans lequel interviennent les deux molécules de réactifs.

3.3 Les catalyseurs

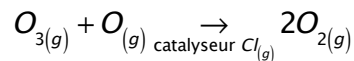
Un catalyseur est une substance chimique qui accélère la réaction mais **sans être consommé** par cette dernière. Il a pour effet de diminuer l'énergie d'activation donc de favoriser la réaction (cf. figure ci-dessous). On retrouve le catalyseur en quantité identique à celle de départ à la fin de la réaction.



Il existe deux grandes catégories de catalyse :

⇒ La catalyse **homogène** : le catalyseur est dans la même phase physique que les réactifs.

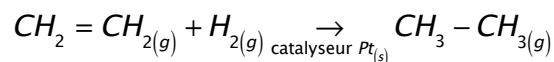
ex : Destruction de l'ozone dans la haute atmosphère.



Les catalyseurs chlorés proviennent de la photodissociation des chlorofluorures de carbone (CFC) produits par l'activité humaine (cette production a été fortement limitée depuis le protocole de Montréal de 1987).

⇒ La catalyse **hétérogène** : le catalyseur n'est pas dans la même phase physique que les réactifs.

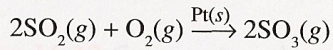
Par exemple, Hydrogénation de la double liaison des alcènes.



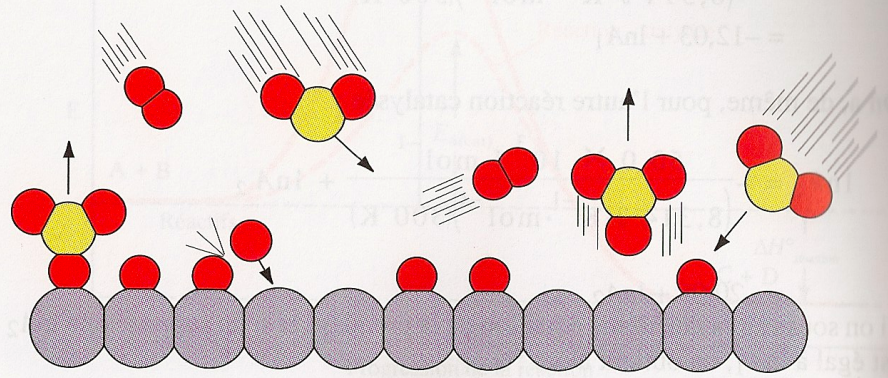
Le platine est sous forme de fine poudre, il accélère la réaction en servant de lieu de rencontre entre les réactifs.

La figure ci-dessous donne un autre exemple :

Figure 16.15 Catalyse hétérogène (ou de contact) réalisée à l'aide d'une surface métallique en platine. La réaction catalysée est

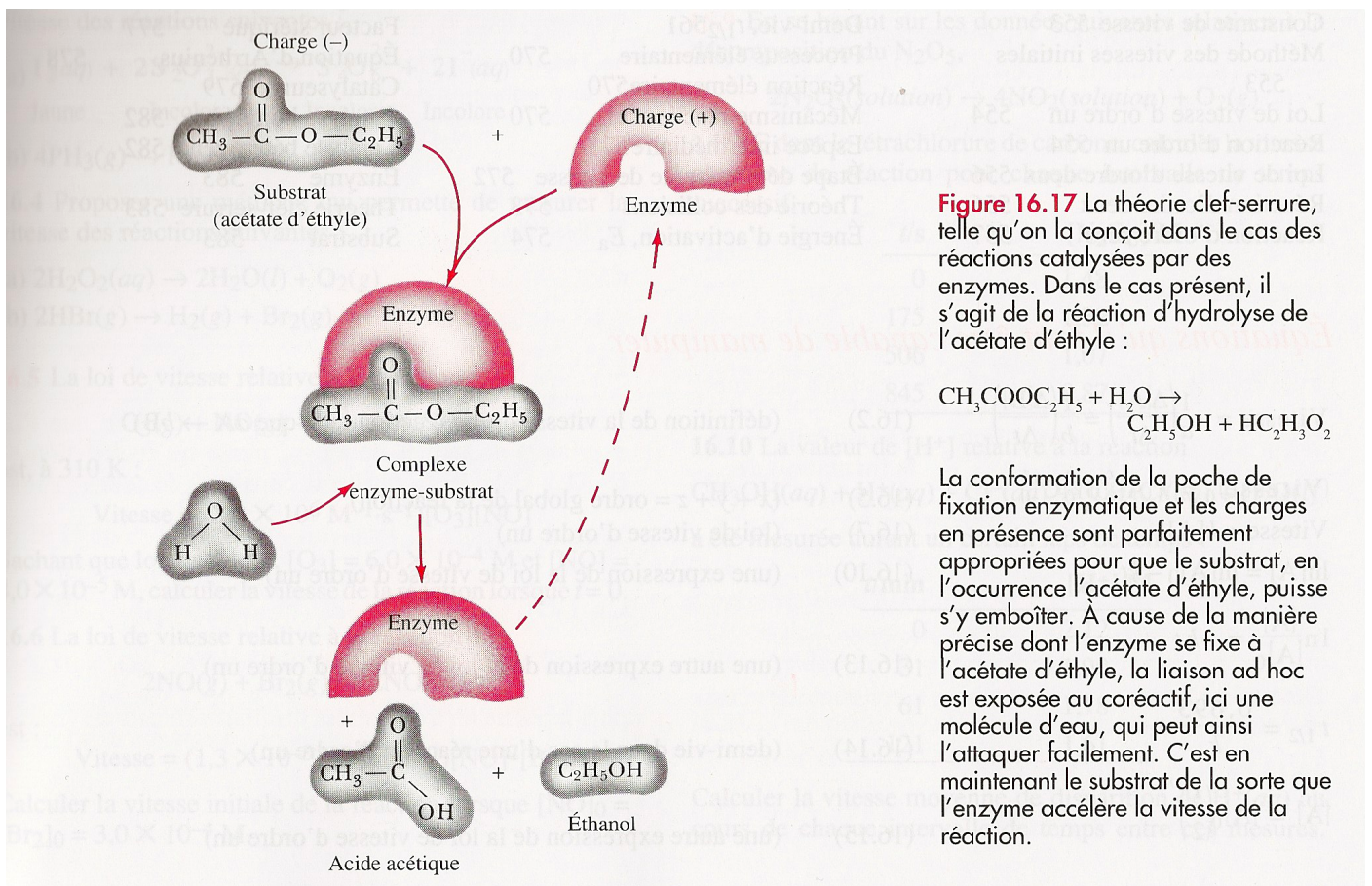


La surface du platine catalyse la réaction en provoquant la dissociation des molécules d'O₂ adsorbées en atomes d'O. Ces atomes d'O adsorbés en surface réagissent ensuite avec SO₂ de manière à engendrer SO₃.



Les catalyseurs jouent un rôle fondamental dans la chimie de l'environnement (atmosphère, écosystème etc...), dans l'industrie en augmentant la vitesse des réactions (aspects économiques) et bien sûr en biochimie. Les nombreuses réactions chimiques du métabolisme des organismes vivants nécessitent la présence de catalyseurs nommés **enzymes**. Les enzymes sont des protéines (polymères d'acides aminés) spécifiques. Comme tous les catalyseurs, les enzymes permettent de diminuer la valeur de l'énergie d'activation comme l'indique la figure ci-dessous.

La figure suivante illustre le rôle des enzymes dans les réactions biochimiques (pour votre culture, ce n'est pas au programme).



IV – ETUDE DE QUELQUES ORDRES SIMPLES DANS LES REACTIONS

4.1 Problématique

a) Equations différentielles à résoudre

On s'intéresse à une réaction du type $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{produit}$ qui possède un ordre. On peut alors

écrire $v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n$. Notre objectif est de déterminer l'évolution de la concentration

$[A](t)$ (on peut de façon analogue travailler sur $[B](t)$).

Nous allons de plus supposer que $n = 0$. En effet, nous verrons dans le prochain paragraphe qu'il est possible expérimentalement de se ramener à cette situation. Enfin, dans le cadre du programme, nous allons étudier les cas :

→ $m = 0$, réaction d'ordre 0.

→ $m = 1$, réaction d'ordre 1.

→ $m = 2$, réaction d'ordre 2.

Nous sommes ramenés à l'étude (la résolution) des équations différentielles suivantes :

$$\frac{d[A]}{dt} + \nu_A k [A]^m = 0 \quad \text{avec } m = 0, 1, 2$$

en supposant que à $t = 0$, $[A] = [A]_0$

b) Temps de demi-réaction

Par définition, le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est le temps au bout duquel la moitié des réactifs ont disparu (il s'agit d'une définition analogue au temps de demi-vie en physique nucléaire).



$$[A](t = t_{1/2}) \equiv \frac{[A]_0}{2} \quad (\text{définition du temps de demi-réaction})$$

Il nous faut déterminer $t_{1/2}$ pour les trois cas $m = 0, 1, 2$.

4.2 Résultats et conclusions

Réaction du type $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{produits}$				
(Ordre 0 par rapport à B , on peut toujours se ramener à ce cas, soit par un mélange stœchiométrique ou soit par dégénérescence de l'ordre)				
Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Représentation linéaire	$t_{1/2}$
0	$-\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$	$[A](t) = [A]_0 - \nu_A k t$	$[A](t)$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\nu_A k}$
1	$-\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$	$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - \nu_A k t$ (ou $[A](t) = [A]_0 e^{-\nu_A k t}$)	$\ln[A](t)$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\nu_A k}$
2	$-\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = \nu_A k t$	$\frac{1}{[A](t)}$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{1}{\nu_A k [A]_0}$

Les résultats du tableau précédent sont à bien connaître, ils sont très importants pour la détermination de l'ordre d'une réaction et la résolution des problèmes. En effet, il est toujours possible par différentes méthodes physico-chimiques (cf. paragraphe suivant et TP de chimie) de déterminer expérimentalement $[A]$ en fonction du temps ainsi que $t_{1/2}$. Ainsi en traçant $[A](t)$, $\ln[A](t)$ ou $\frac{1}{[A](t)}$ en fonction du temps ou en réalisant une régression linéaire à la calculatrice ou avec un tableur, on peut déterminer l'ordre de la réaction. Pour un ordre 0, c'est $[A](t)$ qui est linéaire, pour un ordre 1, c'est $\ln[A](t)$ et pour un ordre deux, c'est $\frac{1}{[A](t)}$. La régression linéaire permet aussi de mesurer la constante de vitesse k .

$t_{1/2}$ est aussi caractéristique de chaque ordre. Il est important de noter que dans le cas d'un ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif $[A]_0$.

Démonstration des lois de vitesse intégrée : résolution des équations différentielles (au tableau)

V – DETERMINATION EXPERIMENTALE DE L'ORDRE D'UNE REACTION

On considère toujours l'équation de réaction $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{produit}$. On suppose que la réaction admet un ordre, soit $v = k[A]^m[B]^n$.

5.1 ETAPE 1 : Se ramener à une vitesse de la forme :

$$v = k_{app} [A]^p \quad \left(\text{ou } v = k_{app} [B]^p \right)$$

a) Mélange stœchiométrique

On part à $t = 0$ d'un mélange en proportion stœchiométrique, c'est-à-dire :

$$\rightarrow \text{A } t = 0, \quad \frac{[A]_0}{\nu_A} = \frac{[B]_0}{\nu_B}$$

$$\rightarrow \text{A } t \neq 0, \quad \left. \begin{array}{l} \frac{[A](t)}{\nu_A} = \frac{[A]_0}{\nu_A} - \frac{\zeta}{V} \\ \frac{[B](t)}{\nu_B} = \frac{[B]_0}{\nu_B} - \frac{\zeta}{V} \end{array} \right\} \forall t \Rightarrow \frac{[A](t)}{\nu_A} = \frac{[B](t)}{\nu_B}. \text{ Ainsi la vitesse de la réaction peut s'écrire :}$$

$$v = k_{app} [A]^p \quad \text{avec } k_{app} = k \left(\frac{\nu_B}{\nu_A} \right)^n \quad \text{et } p = m + n \quad (\text{mélange stœchiométrique})$$

On se ramène ainsi à la seule étude de $[A](t)$ ce qui est plus simple (on peut de façon identique travailler avec $[B](t)$). Nous verrons que cette méthode permet **d'accéder à l'ordre global**

b) Dégénérescence de l'ordre

A $t = 0$, on met **A en excès par rapport à B**, $[A]_0 \gg [B]_0$. B est ainsi le réactif limitant. Ainsi

$\forall t [A](t) \approx [A]_0$ (si toutefois $v_A/v_B \approx 1$, ce qui sera toujours le cas pour nous).

$v = k[A]^m[B]^n \approx k[A]_0^m[B]^n$. Ainsi la vitesse de la réaction peut s'écrire :

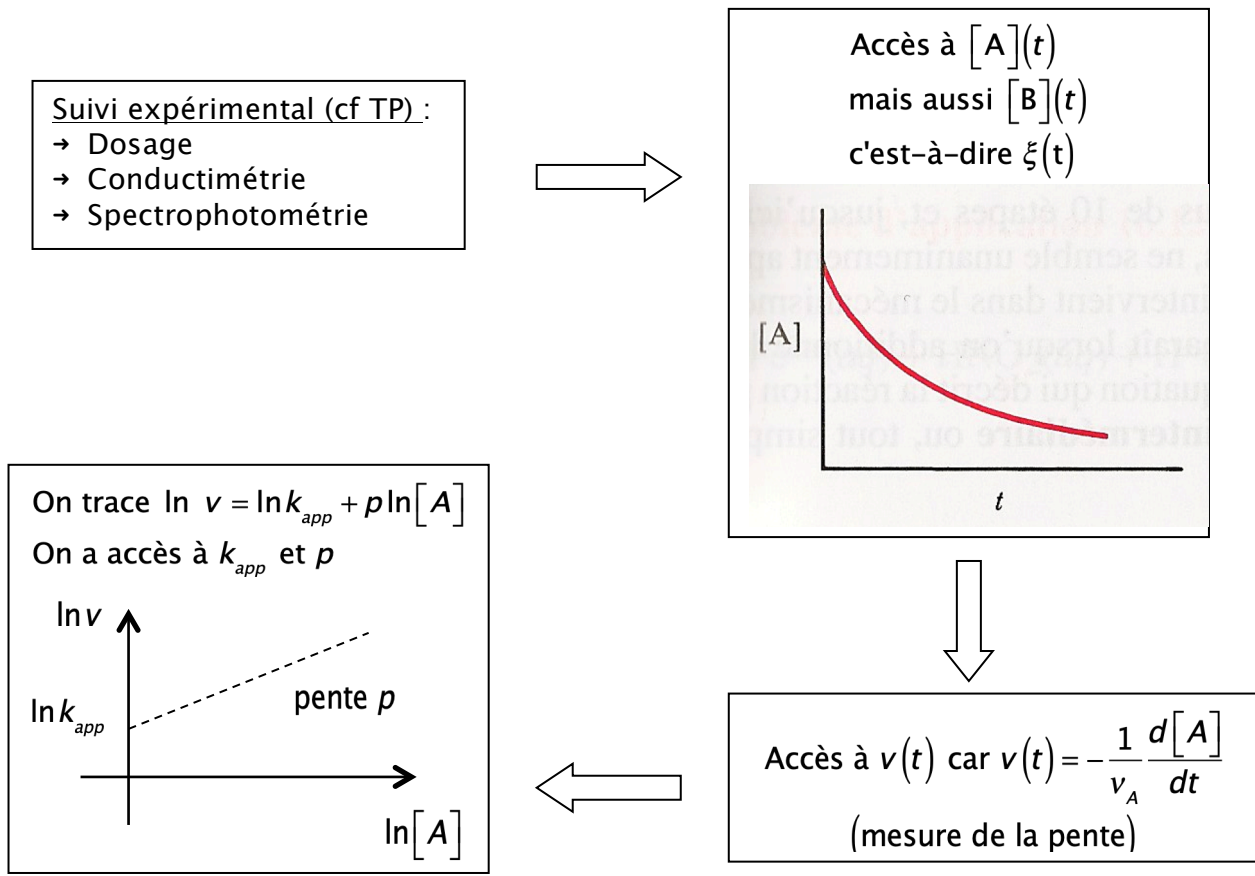
$$v = k_{app}[B]^p \text{ avec } k_{app} = k[A]_0^m \text{ et } p = n \text{ (dégénérescence de l'ordre)}$$

On se ramène ainsi à la seule étude de $[B](t)$ (on peut de façon identique travailler avec $[A](t)$). Nous verrons que cette méthode permet **d'accéder à l'ordre partiel n**.

5.2 ETAPE 2 : Exploitation

D'après l'étape 1, on peut se ramener à l'étude de $v = k_{app}[A]^p$ (ou $v = k_{app}[B]^p$).

a) Méthode différentielle



✓ Si l'on part d'un mélange en proportion stœchiométrique, on a accès à l'ordre global : $p = m + n$.

✓ Si l'on part d'un mélange où l'un des réactifs est en excès (dégénérescence de l'ordre), on a accès à l'ordre partiel du réactif limitant $p = n$.

b) Méthode intégrale

On mesure expérimentalement $[A](t)$ (ou $[B](t)$), on fait une hypothèse sur l'ordre (dans le cas du programme, c'est soit 0 soit 1 soit 2) et l'on regarde si cela correspond. Il faut se référer au tableau du paragraphe 4.2) :

Ordre	Représentation linéaire
0	$[A](t)$ en fonction de t
1	$\ln[A](t)$ en fonction de t
2	$\frac{1}{[A](t)}$ en fonction de t

Il est fortement recommandé de savoir faire des régressions linéaires avec sa calculatrice. Le coefficient de corrélation doit être proche de ± 1 .

c) Mesure du temps de demi-réaction

Nous avons vu, toujours au paragraphe 4.2), que l'expression de $t_{1/2}$ est caractéristique de l'ordre comme cela est rappelé dans le tableau suivant :

Ordre	$t_{1/2}$
0	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2v_A k}$
1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{v_A k}$
2	$t_{1/2} = \frac{1}{v_A k [A]_0}$

La connaissance de $t_{1/2}$ est donc un élément important pour déterminer l'ordre d'une réaction.

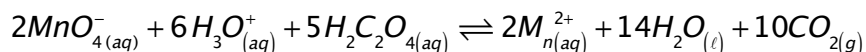
✓ Pour un ordre 0, $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$.

✓ Pour un ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$.

✓ Pour un ordre 2, $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$.

VI- NOTION DE MECANISME REACTIONNEL: UNE INTRODUCTION

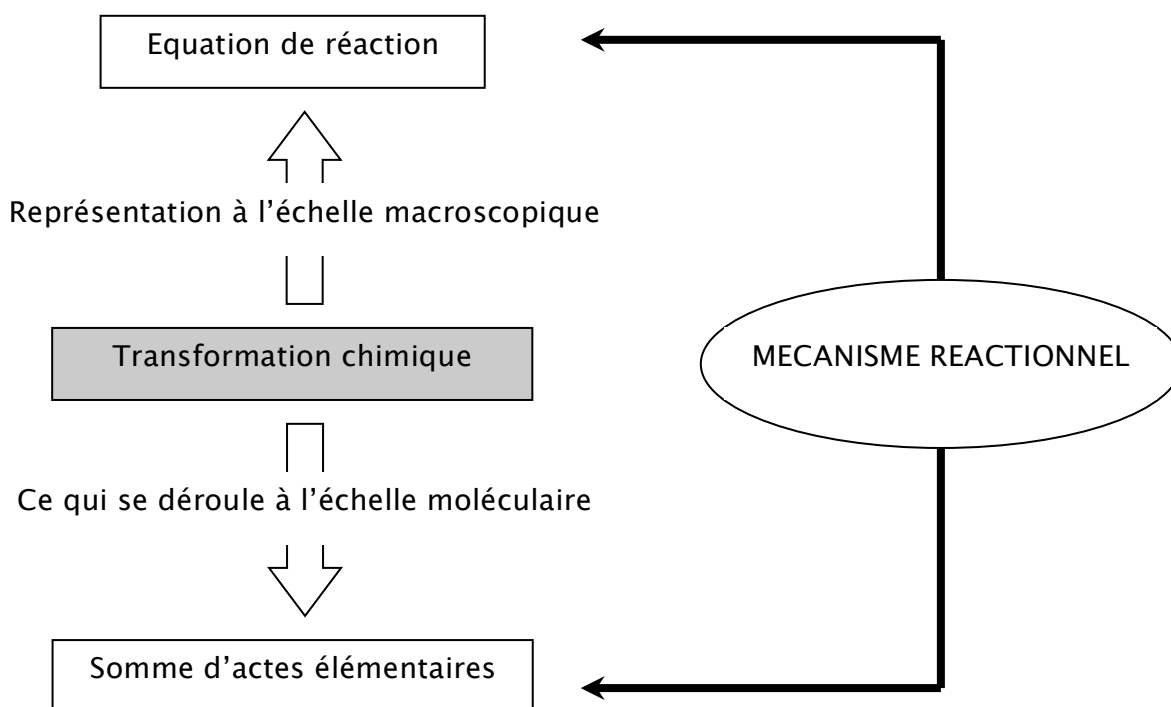
Considérons l'équation de réaction suivante :



Elle représente un bilan, elle symbolise la transformation chimique à l'échelle macroscopique. Si cette équation de réaction représentait ce qu'il se passe à l'échelle des molécules, elle traduirait la rencontre simultanée de treize ions et molécules au même endroit au même instant, cela est hautement improbable.

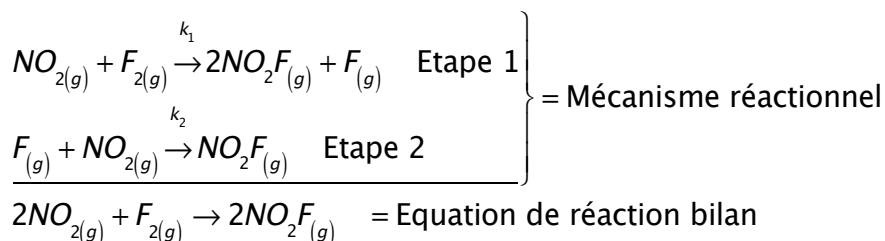
✓ **En réalité, l'équation d'une réaction chimique ne représente pas le déroulement de cette réaction à l'échelle moléculaire.**

✓ Par contre, Un acte (ou processus) élémentaire est une réaction se déroulant au niveau moléculaire en **une seule étape**, c'est-à-dire sans formation d'espèces chimiques intermédiaires et qui ne met en jeu **qu'une, deux ou plus rarement trois molécules**.



Par exemple, la réaction chimique d'apparence élémentaire et bien connue : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$ nécessite au moins une dizaine d'étapes et aucun mécanisme universellement accepté n'a été proposé !

Considérons l'exemple suivant dont le mécanisme élémentaire est en deux étapes :

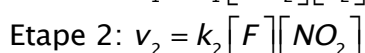
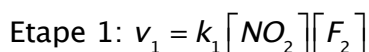


A partir de cet exemple, nous pouvons faire plusieurs remarques d'ordre général sur les mécanismes réactionnels :

✓ **Un acte élémentaire met en jeu 1, 2 et plus rarement 3 réactifs en jeu.** En effet, il est hautement improbable que plus de 3 molécules se rencontrent en un même point de l'espace au même instant. Pour un acte élémentaire, le nombre stoechiométrique traduit la molécularité et est donc **toujours un nombre entier positif**, on ne peut pas parler d'une demi-molécule.

✓ L'entité moléculaire $F_{(g)}$ est un **intermédiaire réactionnel**, c'est une espèce qui ne figure ni parmi les produits ni parmi les réactifs de l'équation de réaction. Il est présent dans le milieu réactionnel uniquement pendant le déroulement de la réaction.

✓ Pour un acte élémentaire, la vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la fréquence des chocs donc à la concentration des réactifs. **Ainsi, pour un acte élémentaire, l'ordre partiel d'un réactif correspond à son nombre stoechiométrique.** On peut donc écrire pour notre exemple :



Attention, ce n'est pas le cas pour une équation de réaction. En général l'ordre partiel est différent du nombre stoechiométrique. D'ailleurs, toujours dans notre exemple, on montre que au final :



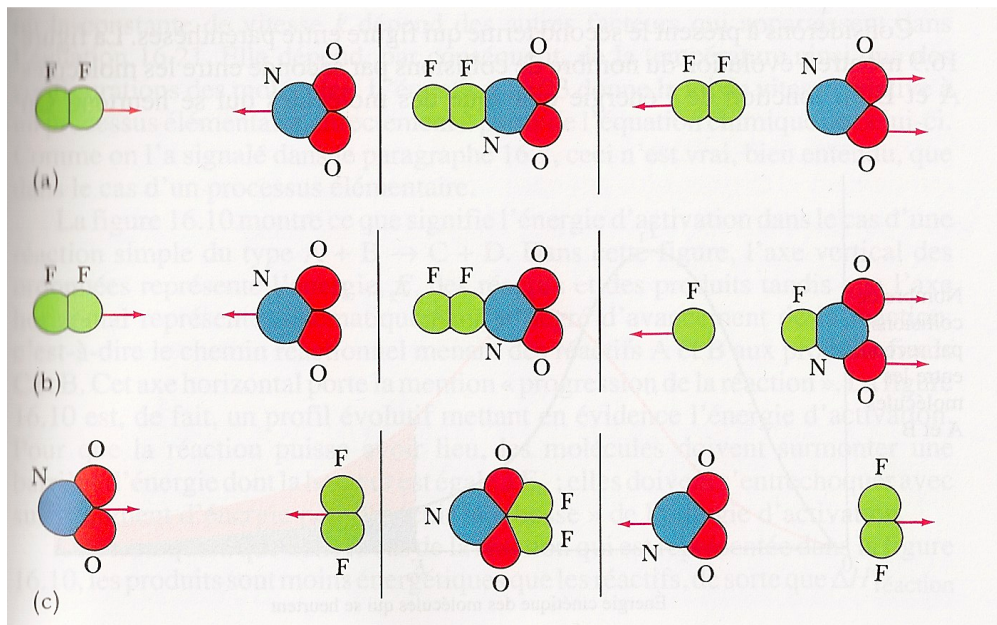
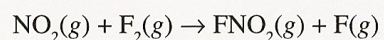
C'est l'étape 1 qui est ici déterminante car c'est l'étape dont la vitesse est la plus faible, on parle **d'étape cinétiquement déterminante**. En effet, dans une succession d'actes élémentaires, celui qui a une vitesse beaucoup plus lente que les autres impose sa vitesse aux autres actes élémentaires et ainsi à la réaction globale de formation des produits. Il n'y a pas toujours d'étape cinétiquement déterminante, les choses sont alors plus compliquées et il faut utiliser d'autres approximations.

Pour terminer cette introduction à la notion de mécanisme réactionnel, indiquons les conditions de bases pour qu'un acte élémentaire puisse avoir lieu (sujet vaste de la théorie des collisions)

- ✓ **Critère 1:** Les molécules doivent entrer en collision (il faut une concentration suffisante).
- ✓ **Critère 2:** Les molécules se heurtant doivent posséder une énergie minimale (l'énergie d'activation).
- ✓ **Critère 3:** L'orientation relative des molécules entrant en collision doit être telle qu'un réarrangement des atomes puisse se produire.

Ceci est résumé sur la figure ci-dessous, toujours dans le cas de notre exemple.

Figure 16.8 Point de vue moléculaire de la réaction



(a) Collision n'aboutissant à aucune réaction. Les molécules rebondissent l'une contre l'autre sans réagir parce que l'énergie cinétique des particules qui s'entrechoquent est inférieure à celle qui est requise pour rompre la liaison F—F et pour former la liaison N—F. (b) Collision réactionnelle. Les molécules se cognent avec une énergie cinétique suffisante et réagissent parce qu'elles se présentent, aussi, avec une orientation réciproque propice à la réaction. (c) Collision n'aboutissant à aucune réaction. Les molécules se heurtent avec suffisamment d'énergie cinétique mais ne réagissent pas parce qu'elles ne possèdent pas l'orientation voulue pour donner lieu à une réaction.