

Mécanismes réactionnels

Le but est de décomposer en **actes élémentaires** la réaction étudiée.

Un acte élémentaire traduit la réalité microscopique contrairement au bilan qui ne traduit que la conservation de la matière.

Ces actes élémentaires font apparaître des espèces qui ne sont ni des réactifs, ni des produits :
ce sont les **intermédiaires réactionnels**.

A partir de ces actes élémentaires, on peut déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.

Cette vitesse doit s'exprimer en fonction :

- ✓ des différentes constantes de vitesse des actes élémentaires
- ✓ des concentrations des réactifs, produits, (catalyseur, inhibiteurs)
- ✓ mais en aucun cas des intermédiaires réactionnels.

Les actes élémentaires

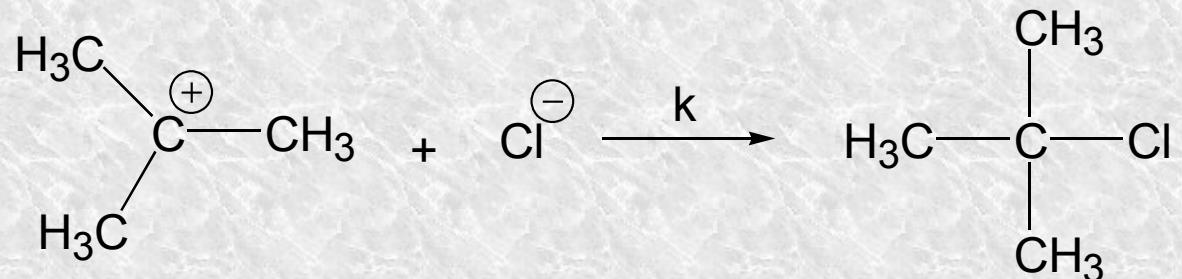
Un acte élémentaire suit la **loi de Van t'Hoff** :
chaque ordre partiel est égal au coefficient stoechiométrique
du réactif.

Un acte élémentaire peut être :

✓ monomoléculaire



✓ bimoléculaire



✓ trimoléculaire



✓ jamais au-delà.

Les deux types de mécanismes

Mécanisme par stades ou en séquence ouverte :

Les intermédiaires réactionnels consommés au cours d'une étape ne sont pas régénérés lors d'une étape ultérieure.

Le mécanisme se déroule donc selon une cascade de réactions successives.

Le bilan est obtenu en « sommant » les différents actes.

Mécanisme en chaîne ou en séquence fermée :

Certains intermédiaires appelés porteurs de chaîne sont consommés au cours d'une étape puis régénérés au cours d'une étape ultérieure. Certaines étapes du mécanisme se répètent donc cycliquement.

Mécanismes en chaîne

Il présente trois types d'étapes :

Étapes d'initiation :

Étapes menant à la formation d'un porteur de chaîne.

Au minimum un acte mais il peut en avoir plusieurs (amorçage, transfert).

Étapes de propagation :

Elles commencent par la consommation d'un porteur de chaîne qui est régénéré au dernier acte. Ces étapes (la chaîne) créent les produits.

Au minimum deux actes.

Étapes de terminaison (ou rupture) :

Les intermédiaires se recombinent entre eux.

Au minimum un acte.

Mécanismes en chaîne

Les étapes de propagation donnent **les produits dits majeurs**.

Le bilan majeur en obtenu en « sommant » les étapes de propagation.

Il peut arriver que des produits se forment lors des étapes d'initiation ou de terminaison, ce sont **des produits dits mineurs**.

Résolution pour un mécanisme par stades

Présence d'une étape cinétiquement déterminante (ou lente) ?

- ✓ si oui, c'est elle qui impose la vitesse (AECD).
- ✓ si non, on définit la vitesse de réaction vis à vis de n'importe quel réactif ou produit (en général celui qui intervient le moins de fois dans le mécanisme).

La vitesse fait alors intervenir les concentrations des intermédiaires réactionnels. Pour les exprimer :

- ✓ soit l'intermédiaire intervient dans un équilibre rapidement atteint et sa concentration s'exprime grâce à la constante thermodynamique de l'équilibre.
- ✓ soit l'intermédiaire n'intervient dans aucun équilibre rapidement atteint et on peut lui appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

Résolution pour un mécanisme en chaîne

En l'absence de produits mineurs, la vitesse peut être définie vis à vis de n'importe quel réactif ou produit (on choisira celui qui intervient le moins de fois).

En présence de produits mineurs, on suivra les indications de l'énoncé.

On applique l'AEQS aux intermédiaires réactionnels.

Il n'y a jamais d'étape cinétiquement déterminante dans un mécanisme en chaîne, ni d'équilibre rapide.

En pratique...

Soyez malin...

Exprimez la vitesse en fonction des v_i puis à l'aide des AEQS essayez de simplifier l'expression de v en faisant des combinaisons linéaires.

Exprimer les AEQS en concentrations pour déterminer les concentrations des intermédiaires réactionnels.

On évite autant que possible la méthode de résolution par substitution et on privilégie les combinaisons linéaires simples (+ ou -) pour simplifier au maximum le système mathématique