

Mécanismes réactionnels, réactions et processus élémentaires

Une réaction chimique implique plusieurs étapes ou processus élémentaires par formation d'intermédiaires (radicaux libres, ions).

Un mécanisme réactionnel est la combinaison de plusieurs processus élémentaires.

Les réactions en phase gazeuse sont plus faciles à décrire ; c'est pourquoi nous traiterons essentiellement de la cinétique des gaz homogènes en phase gazeuse.

Remarque : Les lois décrites servent de modèle pour décrire la cinétique des réactions homogènes en milieu liquide.

I La théorie bimoléculaire

A. Théorie cinétique des gaz

à Théorie cinétique des gaz appliquée aux réactions entre deux particules X et Y (ou X et X).

Hypothèse : les particules sont des sphères rigides de diamètre d_x et d_y . Alors le nombre de collisions Z_{XY} entre X et Y par unité de temps et de volume est donné par :

$$Z_{XY} = \dot{Y}_X * \dot{Y}_Y * (d_{XY})^2 * c_{XY}$$

$d_{XY} = d_x + d_y$ à diamètre moyen de collision

$c_{XY} = (8RT / M_{XY})^{1/2}$ à vitesse moyenne de X et Y

\dot{Y}_X et \dot{Y}_Y sont les concentrations de X et Y en molécules par litre

M_{XY} est la masse molaire telle que : $M_{XY} = 1 / (1/M_x + 1/M_y)$

à Pour X + X, on a $M_{XY} = M_x/2$ et Z_{XY} est à diviser par deux.

Ce qui nous donne : $Z_{XX} = 2 * \dot{Y}_X^2 * d_x^2 * (8RT / M_x)^{1/2}$

Si chaque collision donnait lieu à une transformation, la vitesse serait énorme (explosion !) ; or ceci est conditionné par l'énergie d'activation.

Ce qui signifie que l'énergie de collision correspond à l'énergie cinétique de translation des particules le long de la ligne de choc. Un choc n'est efficace seulement s'il atteint l'énergie d'activation.

La fraction de chocs efficaces est donnée par :

$$k = Z_{XY} e^{-E_a/RT}$$

Par analogie, la vitesse de réaction est : $r = \dot{Y}_X * \dot{Y}_Y * Z_{XY} e^{-E_a/RT}$

à Conversion en moles : $k = Z_0 * E^{-E_a/RT}$

Facteur stérique :

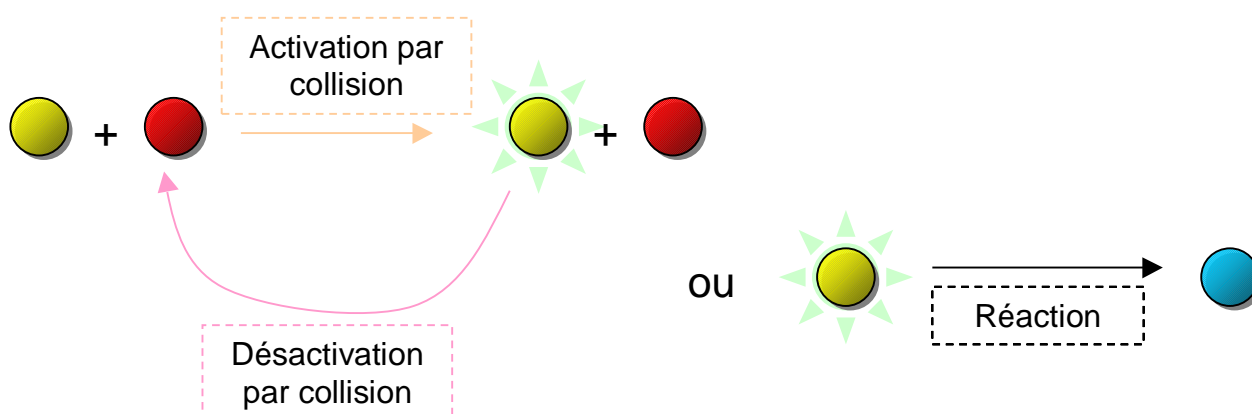
D'après la loi d'Arrhénius : $k = A e^{-E_a/RT}$, on a $Z_0 = A$.

Or on vérifie par expérience que seulement dans certains cas simples de réaction, cette relation est vérifiée mais généralement $Z_0 \ll A$.

à Alors on pose $k = P \cdot Z_0 \cdot e^{-E_a/RT}$ où $P = A / Z_0$ et est le **facteur stérique**.

B. Processus quasi-unimoléculaire

$X \xrightarrow{Y \text{ ou } X} Y_1 + Y_2 : r = k[X]$ et $k = A e^{-E_a/RT}$



L'explication par la théorie des collisions seule ne suffit pas. On couple cette théorie avec celle de Lindemann.

Soit la réaction :

$$r_a = k_a[X][M]$$

$$r_b = k_b[X^*][M]$$

$$r_c = k_c[X^*]$$

à La réaction est sans ordre, sauf dans deux cas limites :

• $r_c \ll r_b$: la désactivation est plus importante que le formation de C
 è $r_a = r_b$ ó $[X^*] = k_a[X] / k_b$ è $r_a = r_c = k_a \cdot k_c \cdot [X] / k_b = k[X]$ ($k = k_a \cdot k_c / k_b$)
 à ordre 1 ; ceci ne se produit qu'à une pression très importante

• $r_c \gg r_b$: la formation de C est plus importante que la désactivation
 è $r_a = r_c$ ó $[X^*] = k_a[X][M] / k_c$
 à ordre 2 ; cela ne se produit qu'à basse pression

Remarque : La réaction est pratiquement **toujours d'ordre 1** pour les **molécules suffisamment complexes** tandis qu'elle est pratiquement **toujours d'ordre 2** pour les **molécules diatomiques**.

La théorie de Lindemann permet qualitativement de prévoir que des processus unimoléculaires soient généralement d'ordre 1 et passent à l'ordre 2 sous certaines conditions expérimentales.

C. Processus trimoléculaires

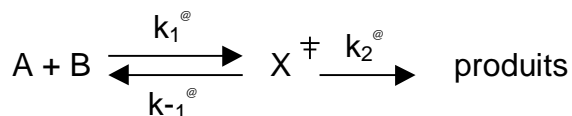
Les processus trimoléculaires sont rares et ont des énergies d'activation très faibles. La température a très peu d'effet sur leur vitesse de réaction.

La probabilité d'avoir un triple choc est très faible, sauf si un triple choc peut avoir lieu à distance, un calcul de probabilité est alors possible.

C'est un processus d'ordre 3 : $X + Y + Z \rightarrow P$

II Théorie de l'état de transition ou du complexe activé

Soit le processus élémentaire :



X^{\ominus} est l'état intermédiaire (\ddagger Ce n'est pas un intermédiaire réactionnel)
Ou encore le complexe activé ou même l'état de transition

$K_1^{\ominus} = k_1^{\ominus} / k_{-1}^{\ominus}$ est la constante d'équilibre fictive entre réactifs et complexe activé

k_2^{\ominus} est la pseudo constante de vitesse (fictive)

Hypothèse : X^{\ominus} est en équilibre avec A et B et la vitesse de réaction correspond à la vitesse de formation du produit

$$K_1^{\ominus} = [X^{\ominus}] / [A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}$$

$$r = k_2^{\ominus} [X^{\ominus}] = k_2^{\ominus} K_1^{\ominus} [A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}} = k [A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}} \quad (k = k_2^{\ominus} K_1^{\ominus})$$

D'après la thermodynamique : $K^{\ominus} = e^{-\zeta rG^{\ominus} / RT} = e^{-\zeta rS^{\ominus} / R} * e^{-\zeta rH^{\ominus} / RT}$

$$\text{è } k^{\ominus} = k_B T / h$$

k_B est la constante de Boltzmann et vaut R / N_A

h est la constante de Planck

Remarque : Pour des processus monomoléculaires, les expressions sont les mêmes :

