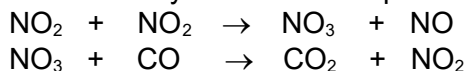


Annexe 4. Mécanismes réactionnels

Il existe peu de réactions chimiques qui se passent réellement en une étape. Le plus souvent, et même dans le cas de réactions qui peuvent paraître extrêmement simples, une succession de réactions dites élémentaires est impliquée.

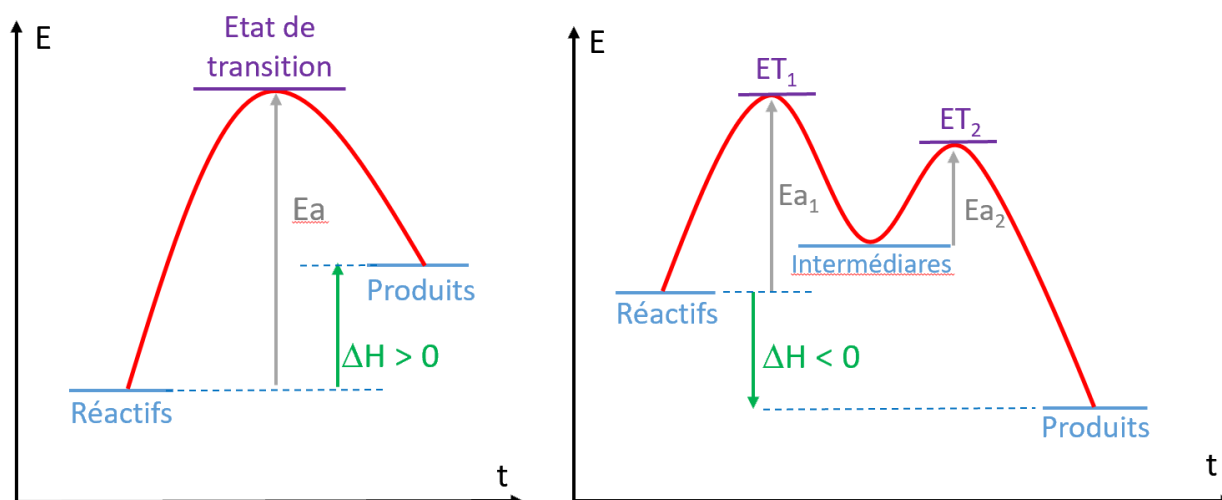
La réaction du dioxyde d'azote et du monoxyde de carbone par exemple est une suite de deux réactions élémentaires :



dont la somme : $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

correspond à l'équation globale de réaction. L'entité NO_3 qui disparaît lors de l'addition des 2 étapes élémentaires est appelée « intermédiaire ». Une série de processus qui s'additionne pour donner une réaction globale s'appelle un mécanisme réactionnel.

On peut analyser l'évolution énergétique au cours d'une réaction et la représenter graphiquement en fonction de l'avancement de réaction, c'est ce que l'on appelle un diagramme énergétique. En voici deux exemples :



La réaction de gauche est endothermique ($\Delta H > 0$) et se passe en une seule étape. Il n'y a donc pas d'intermédiaire. L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition (aussi nommé complexe activé), une espèce moléculaire hautement énergétique, en conséquence instable et non isolable, par laquelle la réaction doit passer pour avoir lieu.

La réaction de droite est exothermique ($\Delta H < 0$) et a lieu en deux étapes, ce qui implique la présence d'une espèce intermédiaire formée lors de la première étape, que l'on peut isoler mais qui disparaît en fin de réaction, consommée par la seconde étape. Ici E_{a2} étant inférieure à E_{a1} , la seconde étape se déroulera très rapidement puisque l'énergie dégagée entre le premier état de transition et l'intermédiaire sera suffisante pour permettre de passer la barrière énergétique que constitue la seconde énergie d'activation. L'espèce intermédiaire sera donc à peine formée qu'elle sera consommée. Il existe des cas où la seconde énergie d'activation est plus importante et où l'espèce intermédiaire sera présente en grande quantité, la seconde étape se déroulant plus lentement que la première.

Ces diagrammes seront analysés plus en détail en 3^e dans le cours de cinétique chimique.