

Mécanismes et ordres réactionnels

I Réactions composées

A. Définitions

Processus élémentaire :

Réactifs à Produits

Ordre = molécularité (nombre de réactifs)

Ordre partiel : stœchiométrie

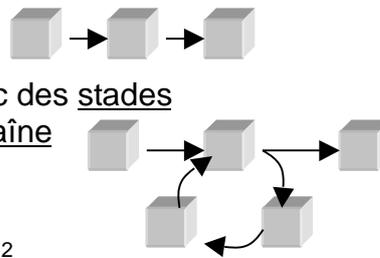
- Ex : _ Processus monomoléculaire : $\text{CH}_2\text{—N=N—CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$
_ Processus bimoléculaire : $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
_ Processus trimoléculaire : $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$

Réactions complexes :

Réactifs à ... à Produits

q Réaction à séquence ouverte : avec des stades

q Réaction à séquence ferme : en chaîne



Z Réactions moléculaires :

Ex : $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

Z Réactions atomiques ou radicalaires :

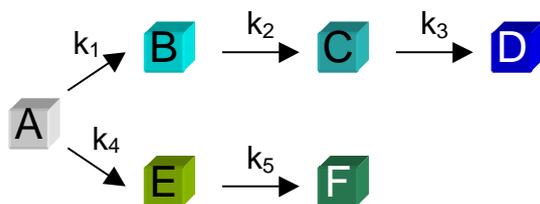
Ex : $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 \rightarrow \text{Pb} + 4 \text{CH}_3$

Z Réactions ioniques (= en phase liquide) :

$\text{ThioCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{thioOH} + \text{Cl}^-$

B. Produits primaires et produits secondaires

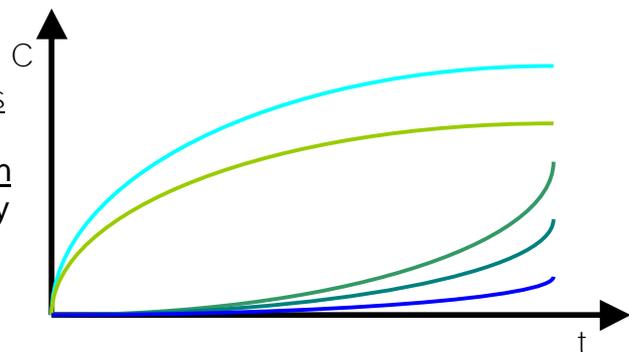
Exemple de mécanisme réactionnel :



Concentrations en fonction du temps

On peut remarquer qu'au début de la réaction, seulement des produits primaires se forment.

Les produits secondaires ont besoin de plus de temps pour apparaître car il doit y avoir un nombre suffisant de produits primaires pour qu'ils puissent réagir.



Si un ordre initial existe :

q Produits primaires :

$$r_{B,0} = k_1[A_0]_0^{n(B,0)} @ 0$$

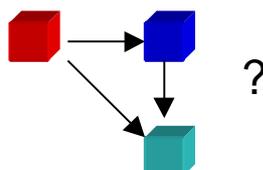
q Produits secondaires :

$$r_{C,0} = k_2[A_0]_0^{n(C,0)} = 0$$

C. Établissement d'un mécanisme réactionnel

On sait que $A \rightarrow B + C$.

Quel est son mécanisme réactionnel ?



Méthode :

à On détermine $r_{A,0}$

à Partir de B seul et déterminer $r_{B,0}$

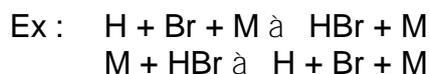
Cas général :

- _ cinétique formelle
- _ détection d'intermédiaires réactionnels
- _ effets isotopiques
- _ stéréochimie
- _ effets d'ajouts de réactifs ou de produits
- _ modélisation théorique

D. Principes cinétiques

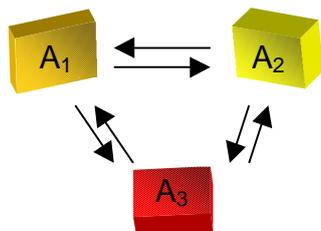
Principe de micro-réversibilité :

"Le chemin réactionnel suivi dans le sens direct est le même que le chemin réactionnel suivi dans le sens inverse."



Principe de l'équilibre détaillé :

"Pour une réaction globale à l'équilibre, chaque processus élémentaire qui la compose est à l'équilibre."



II Cinétique formelle

A. Réaction d'ordre simple

Ex : $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

Ou $a \rightarrow b + c$

Alors $r = k \cdot a = -0,5 \cdot da/dt = 0,5 \cdot db/dt$

Ordre 1 $\Rightarrow a = a_0 e^{-2kt}$; $b = a_0 (1 - e^{-2kt})$; $c = 0,5 \cdot b = 0,5 \cdot a_0 (1 - e^{-2kt})$

⊖ Désintégrations radioactives :

Elles possèdent une équation similaires à celle des réactions de premier ordre.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad \longleftrightarrow \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

λ est la constante radioactive

N est le nombre d'atomes à un temps t

à On a ainsi : $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$

On appelle $T = t_{1/2}$, la période et $T = \ln 2 / \lambda$; ainsi $\lambda T = \text{cte}$.

⊖ Réactions d'ordre 2 :

$A \rightarrow B + C$

On a $r = -d[A]/dt = k[A]^2 = d[C]/dt = d[B]/dt$

à On obtient donc : $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$

B. Réactions composées sans ordre

Vitesse nette de production d'un constituant :

Soient les réactions suivantes qui se produisent dans le même milieu :

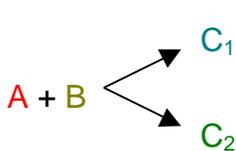
$A \rightarrow B$

$B \rightarrow C$

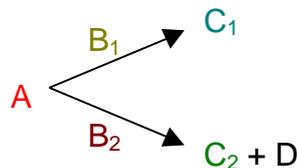
$A + D \rightarrow B + E$

Alors : $r_B = r_1 + r_3 - r_2$

Réactions parallèles ou simultanées :



Réactions jumelles



Réactions concurrentes

$$r_{\text{réaction}} = r_1 + r_2 = (k_1 + k_2) [A] [B]$$

Réactions consécutives ou successives :

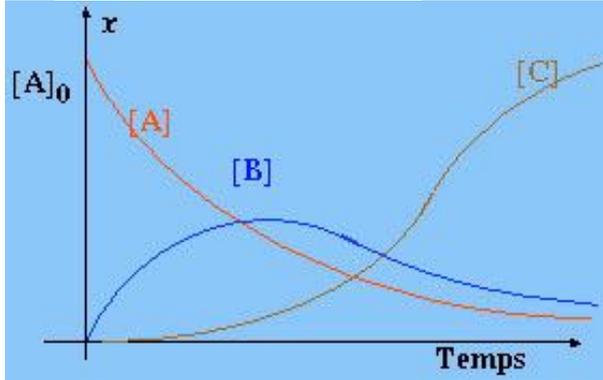
$C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \dots C_n \rightarrow C_{n+1}$

⊖ $r_1 = -d[C_1]/dt$

⊖ $r_2 - r_1 = -d[C_2]/dt$

⊖ $r_n = dC_{n+1}/dt$

Z Courbe de concentrations :



C. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

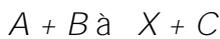
La résolution d'équations différentielles est souvent difficile, on a donc recours à d'autres méthodes :
_ méthodes informatiques
_ AEQS

è Méthode de Bodenstein : AEQS

à Cas des intermédiaires réactionnels X : ces produits très réactifs n'interviennent pas dans l'équation-bilan.

On a : $r_f = r_c$

Ex :



Alors : $r_f = r_1$ et $r_c = r_2 + 2 r_3$

AEQS è $r_1 = r_2 + 2 r_3$

III Réactions en séquence ouverte : réactions par stades

On détermine la vitesse de réaction en étudiant la vitesse de réaction d'un intermédiaire réactionnel (grâce à AEQS).

On remarque qu'un seul processus impose sa vitesse à la réaction globale, ainsi que son ordre et son énergie d'activation. On dit que l'étape est cinétiquement déterminante.