

Biblio: - Cours P. Varet

- H. Prépa 1<sup>ère</sup> année PCSI (p125)

- Cinétique et catalyse, Scacchi

- Chemical kinetics, Laidler

- Physical chemistry, Laidler (p407-409) - AEGS - AECD

Surf. d' $\Sigma$  pot<sup>e</sup>: - An introduction to chemical kinetics, Wright (p165)

Inho: Cinétique formelle = décrit macro de la  $v$ .  $\rightarrow$  aucune info microscop

En gé, réaction mono-, bi-, (tri-) moléculaires.

## I) Étapes élémentaires

### A) Déf (H. Prépa p126-133)

Acte élémentaire: étape se déroulant au niv. micro et passant par 1 unq. ET.

Etat de transit: pos<sup>o</sup> de l'esp. des  $\Gamma$  où il y a équiprob. d'arriver aux réactifs ou aux pds = pt selle d'ordre 1 de la surf. d' $\Sigma$  pot<sup>e</sup>.

Molécularité: nbre de  $\Gamma$  réactives impliquées de l'étape élém. (ex:  $S_N1$  ou  $S_N2$ )

### B) Loi de Vant Hoff

= Pour une étape élém., les ordres partiels = coeff stoechiom des réactifs

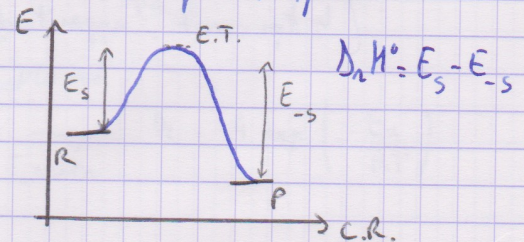
$\rightarrow$  ordre global = molécularité

**⚠** Faux

### C) Représentation énergétique

Coordonnée de réaction: représentat graphq de l' $\Sigma$  en fct d'un jeu de variables collectives correspondant au mini.  $\Sigma$  pour passer des réactifs aux pds.

Etat de transition: max d' $\Sigma$  sur ce chemin.



**⚠**  $\Sigma$  de seuil  $E_p \neq E_a$  (Arrhenius) et  $E_p < E_a$   
grandes molécules  $\rightarrow$  grandes macro moyennée sur l'ens. des traj. possibles.

**⚠** On représente une processus micro  $\rightarrow$  E en eV ( $\neq$  kJ/mol = process macro)

## II) Mécanisme réactionnel <sup>(CR)</sup> (Zaidler p 14; H-Prépa p 137) Scacchi p 233

+ Réaction = suite d'actes elem  $\rightarrow$  minima 2<sup>nd</sup> sur la surf d'E pot = IR.

Type de mécanismes réactionnels :

Mécanisme par stade = le pot d'un acte elem = réactif de l'étape suivante.  
 $\hookrightarrow$  plutôt AECD ( $\rightarrow$  ex: décomposition  $N_2O_5$ ; Scacchi p 234)

Mécanisme en chaîne = 1 ou + IR sont régénérés au cours de la réaction  
 $\hookrightarrow$  plutôt AEQS (ex:  $H_2 + Br_2$ ; Scacchi p 282)

$\rightarrow$  amorçage = général de l'IR

+ Fasset?

propagat = conso et reg. de l'IR

termination = IR consommé

ex: réactions radicalaires

## III) Du mécanisme réactionnel à la loi de vitesse

### A) AECD (H-Prépa p 136)

\* Lorsqu'une étape est plus difficile que les autres, elle impose la vitesse globale de la réaction.

### B) Approximat de l'étape de pré-éq.

\* Si l'étape cinétiquement dét. est suffisamment lente, il est possible qu'une des étapes la précédant ait le tps d'atteindre un pseudo-éq

$\rightarrow$  pour cette étape, on a :  $Q_2 = K$ .

### C) AEQS (H-Prépa p 136 (+ Scacchi p 229)) Zaidler p 282

\* Si les IR = métastables (faciles à conso, difficiles à former)  $\rightarrow v_{app} = v_{dép}$   
après établis<sup>t</sup> rég. perm. (= après tps d'induct<sup>t</sup>)  $\rightarrow \left| \frac{d[IR]}{dt} \right| = 0$

$\Delta$   $v_{dép}$  pas sup. à  $v_{form}$  ou impossible de former  $\rightarrow$  d'exp. que elle former.

$\Delta$  Cette hyp valable uniq<sup>t</sup> après tps d'induct<sup>t</sup> (pas tt le tps)

( $\hookrightarrow$  tps court: apparit de l'IR et tps lg, il n'y en a plus.)