

Cinétique

Mécanismes réactionnels

Rappel – Mécanisme réactionnel

Définition : succession d'actes élémentaires qui composent une réaction chimique.

→ Comment déterminer la loi de vitesse d'un mécanisme réactionnel ?

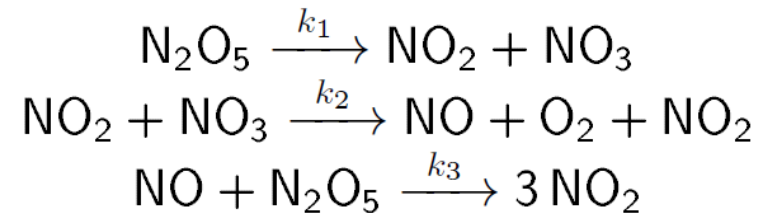


Les différents types de réactions composées

Réactions en séquence ouverte ou par stades

Définition : chaque intermédiaire réactionnel formé est consommé dans l'étape suivante et n'est pas régénéré.

Exemple – *Décomposition du pentaoxyde de diazote* : $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.
Le mécanisme de cette réaction est :



Réactions en séquence fermée ou en chaîne

Définition : au moins un des intermédiaires réactionnels est formé, consommé puis reformé.

Schéma général des étapes :

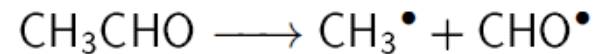
1. *amorçage (ou initiation)* : création du premier intermédiaire réactionnel ;
2. *propagation* : transformation progressive des réactifs en produits par formation et consommation d'intermédiaires réactionnels. Cette étape peut être composée de plusieurs actes élémentaires ;
3. *terminaison* : consommation des derniers intermédiaires réactionnels.

Réactions en séquence fermée ou en chaîne

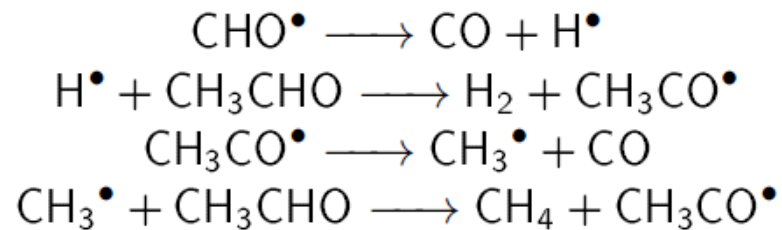
Exemple – *Thermolyse de l'éthanal* : $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$

Le mécanisme de cette réaction est :

1. amorçage :



2. propagation :



3. terminaison :



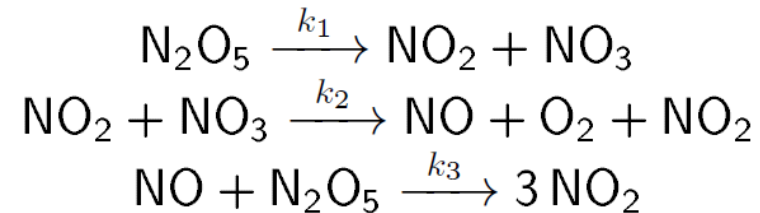


Détermination de la loi de vitesse d'une réaction complexe

Expression de la vitesse de formation d'un composé

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = \sum_i \nu_{A,i} v_i$$

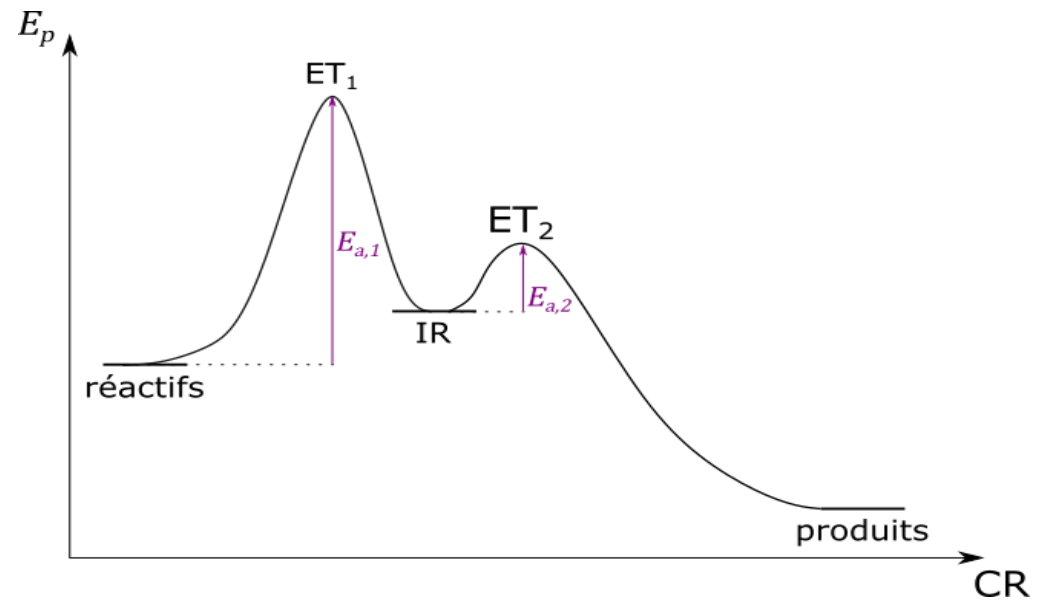
Exemple – *Décomposition du pentaoxyde de diazote* : $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.
Le mécanisme de cette réaction est :



➔ $v_{\text{NO}_2} = v_1 + 3v_3 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + 3k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$

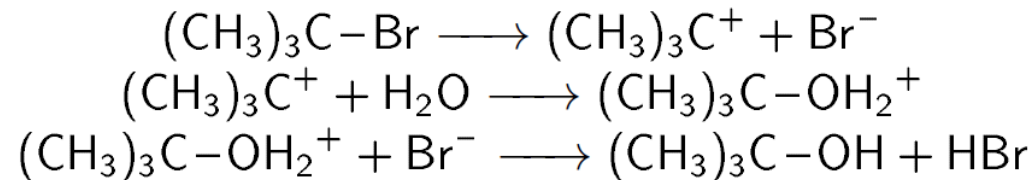
Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Si une étape du mécanisme est beaucoup plus lente que les autres, elle donne sa vitesse à la réaction.



Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Exemple – Le mécanisme de la solvolysé du chlorure de tertio-butyle est le suivant :



La première étape est cinétiquement déterminante. On en déduit la vitesse de la réaction :

$$v \simeq v_1 = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Approximation des états quasi-stationnaires

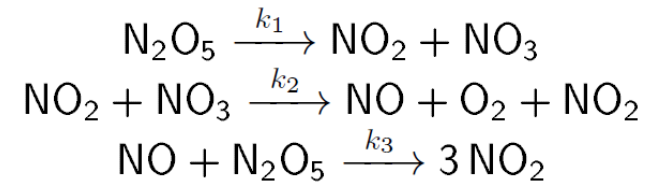
Si un intermédiaire réactionnel est **formé lentement** et **rapidement consommé**, on peut dire que très rapidement après le début de la réaction sa concentration reste constante :

$$0 = v_{IR} = \sum_i \nu_{IR,i} v_i$$

Approximation des états quasi-stationnaires

Exemple – Décomposition du pentaoxyde de diazote : $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Le mécanisme de cette réaction est :



On peut appliquer l'AEQS à NO_3 et NO .

Pour NO_3 :

$$0 = v_1 - v_2 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

Pour NO :

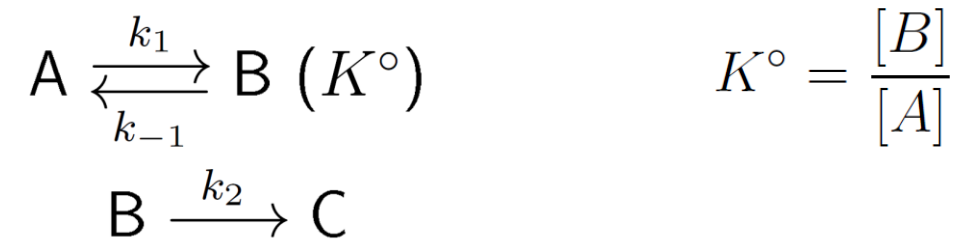
$$0 = v_2 - v_3 = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

On en déduit que $v_1 = v_2 = v_3$. Alors, la loi de vitesse de la réaction s'exprime :

$$v = -\frac{d[[\text{N}_2\text{O}_5]]}{dt} = -v_1 - v_3 = -2v_1 = 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Pré-équilibre rapide

La première étape du mécanisme est si rapide que l'état d'équilibre final est déjà atteint.

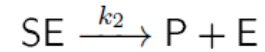
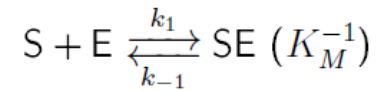


$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[A] = k_{-1}[B]$$

$$K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Pré-équilibre rapide

Exemple – *Catalyse enzymatique – Modèle de Michaelis-Menten*



On exprime la vitesse d'apparition du produit :

$$r = v_2 = k_2[ES]$$

On cherche à exprimer [ES]. Pour cela, on utilise l'hypothèse de pré-équilibre rapide :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[E][S] = k_{-1}[ES]$$

Donc

$$[ES] = \frac{k_1}{k_{-1}}[E][S] = \frac{1}{K_M}[E][S]$$

et

$$r = \frac{1}{K_M}[E][S]$$