

LC 5 : RÉACTIONS COMPLEXES

EI : Pré-équilibre rapide

Gabriel BALAVOINE, Timothée AUDINET

INTRODUCTION PÉDAGOGIQUE

Bibliographie :

1. Chemical kinetics, Wright
2. Fosset, tout-en-un PCSI

Niveau : L1

Prérequis :

1. Définition de la vitesse de réaction [L1]
2. Définition d'un acte élémentaire [L1]
3. Loi de Van't Hoff [L1]
4. Ordre partiel et total d'une réaction [L1]
5. Aspect énergétique des actes élémentaires (loi d'Arrhénius, chemin réactionnel) [L1]
6. Réaction de substitution nucléophile [L1]

INTRODUCTION PÉDAGOGIQUE

Objectifs :

1. Bien faire comprendre aux élèves l'intérêt de la cinétique chimique comme outil de compréhension de mécanismes microscopiques
2. Montrer de façon claire et précise aux élèves comment obtenir une loi cinétique sans se perdre dans toutes les équations

Difficultés :

1. L'approximation des états quasi-stationnaire est difficile à concevoir
2. Bien comprendre la méthode afin de pouvoir la mettre en oeuvre sans se tromper pour ne pas aboutir à la fameuse équation $0 = 0$

Mécanismes réactionnels

Un acte élémentaire

correspond à une étape se déroulant au niveau microscopique et passant par un unique état de transition.

Loi de Van't Hoff

les ordres partiels de chaque réactif dans la loi vitesse de l'acte élémentaire sont égaux aux coefficients stoechiométriques de chaque réactif.

Mécanisme réactionnel

succession d'actes élémentaires qui définissent une réaction chimique.

Mécanismes réactionnels

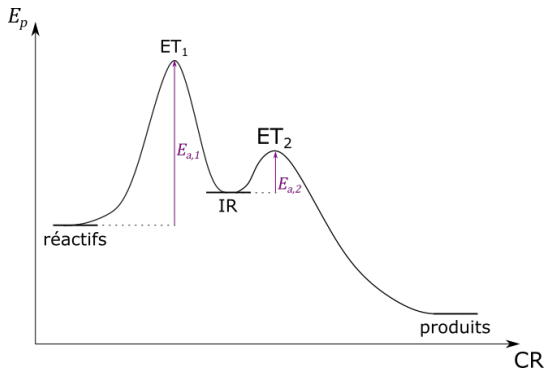
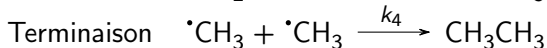
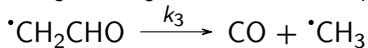
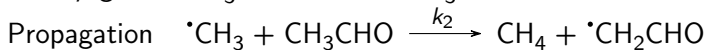
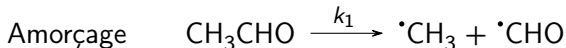
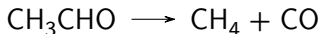


Figure 1: Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel constitué de deux actes élémentaires avec un intermédiaire réactionnel

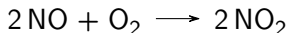
Application de l'AEQS

Étude de la dégradation de l'éthanal :

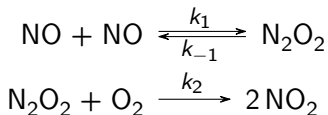


Limites de l'AEQS

Oxydation du monoxyde d'azote :



Décomposition en plusieurs actes élémentaires :



⇒ Cinétique globale de la réaction : $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$

⇒ Application de l'AEQS à notre intermédiaire réactionnel N_2O_2

Conclusion

Étude simple si méthodique !

Méthode à suivre :

1. On exprime la vitesse globale à l'aide d'un réactif ou un produit apparaissant le moins possible
2. A-t-on une ECD ? Un pré-équilibre ? Des IRs ?
3. Application de l'AEQS sur les IRs : relations entre les v_j
4. Résoudre le système d'équations
5. Déduire la loi cinétique du mécanisme en fonction de concentrations connues : celles des réactifs

Conclusion

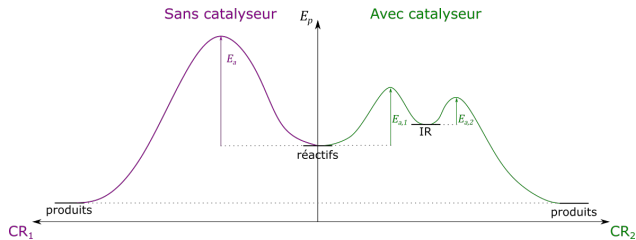


Figure 2: Profil énergétique d'une réaction chimique en deux actes élémentaires