

Vitesse de réaction

Qualifie l'évolution d'un système décrit par un bilan.

Dérivée par rapport au temps de l'avancement par unité de volume (litre).

$$v = d[x/V]/dt$$

Ordre

Si la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme suivante : $v = k [R1]^{n1} [R2]^{n2} \dots$ où R1, R2... désignent des constituants du système, on dit que la réaction possède un **ordre global** $n = \sum n_i$ à la somme des exposants n_i et qu'elle possède un **ordre partiel** n_i par rapport au constituant i . Les ordres sont des entiers ou des demi-entiers relatifs.

Le plus souvent l'ordre est 1 ou 2.

Un ordre partiel nul indique que le composé en question n'influence pas la vitesse de réaction.

L'ordre est une notion expérimentale. Il dépend des conditions (dégénérescence par exemple).

Loi d'Arrhénius

Loi expérimentale qui régit l'influence de la température sur la constante de vitesse.

$k = k_{ref} \exp(-E_A/(RT))$. E_A est l'énergie d'activation. k_{ref} est parfois appelée k_0 . C'est la valeur théorique de k si T tend vers l'infini.

Catalyse

Intervention de composés étrangers au bilan qui peuvent accélérer de façon considérable la cinétique du système. Le catalyseur est en principe récupérable en fin de réaction. Il peut néanmoins être dégradé ou très dispersé dans le milieu final. Si l'un des produits de la réaction est un catalyseur, on parle alors d'**autocatalyse**.

Acte élémentaire

Réaction réalisée au niveau microscopique. Le principe de microréversibilité implique qu'un acte élémentaire est toujours inversable en théorie. En pratique, l'acte inverse est souvent négligeable.

Molécularité

Notion théorique. Définit le nombre de réactifs dans un acte élémentaire. Les valeurs possibles sont 1, 2 ou 3. La loi de vitesse d'un acte élémentaire est toujours simple. L'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à sa molécularité.

Par exemple si $A + B \longrightarrow C + D$ est un acte élémentaire la vitesse de cet acte dans le sens direct est $v = k [A] [B]$.

Mécanisme

C'est une succession d'actes élémentaires qui permet d'expliquer un bilan observé à l'échelle macroscopique. Dans les cas les plus simples, un mécanisme peut ne comporter qu'un seul acte.

État de transition

C'est un maximum d'énergie potentielle dans le diagramme $E_p = f(\text{coordonnée de réaction : CR})$. Ce n'est pas une entité isolable. On peut le comparer avec le sauteur à la perche en train de passer la barre.

Intermédiaire Réactionnel ou Intermédiaire de réaction

C'est un composé qui intervient dans les actes élémentaires d'un mécanisme mais qui n'intervient pas dans le bilan et n'est pas un catalyseur. C'est une espèce le plus souvent très instable, mais qui peut-être isolée ou mise en évidence. Elle se traduit par un minimum relatif dans le diagramme $E_p = f(\text{CR})$.

Approximation de l'État Quasi Stationnaire: AEQS.

Lorsqu'une réaction utilise des intermédiaires, le premier d'entre eux qui se forme par un acte cinétiquement limitant (difficile) par rapport à un seul des actes (faciles) où il est consommé, peut être considéré comme stationnaire. Sa vitesse globale de formation est alors nulle. Les intermédiaires qui se forment à sa suite vérifient également cette relation ($d[\text{inter}]/dt = 0$).

Approximation de l'Équilibre Rapide : AER.

Dans un mécanisme si un acte élémentaire inversable se produit avec une cinétique largement supérieure à celles des autres, on peut considérer que les espèces en réaction dans cet acte sont en équilibre rapide. En traduisant que la vitesse globale de cet acte est nulle ($V_+ = V_-$) on obtient une constante d'équilibre $K = k_+/k_-$ qui permet d'exprimer une relation simple entre les concentrations des corps en réaction dans cet acte.

AER et AEQS permettent souvent d'établir une loi de vitesse pour un mécanisme donné et donc de vérifier que ce mécanisme permet de justifier la loi de vitesse expérimentale associée au bilan.

Réaction par stade (dite aussi en séquence ouverte)

Dans une réaction par stade, la réalisation du bilan impose d'effectuer chaque acte du mécanisme une seule fois (dans le sens direct). Ainsi tous les actes non inversables sont effectués à la même fréquence. La somme des actes dans le sens direct donne donc le bilan. (ce n'est pas une condition suffisante).

Réaction en chaîne (dite aussi en séquence fermée)

Dans une réaction en chaîne tous les actes ne sont pas effectués à la même fréquence. On y distingue l'initiation et la terminaison qui correspondent à des actes réalisés avec une fréquence faible et la propagation (boucle de production) qui contient des actes réalisés à fréquence élevée.