

Approximation de l'Etat QuasiStationnaire (AEQS)

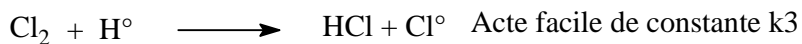
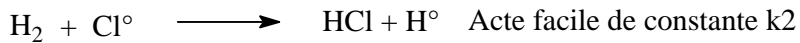
Exemple de réaction en chaîne

Mécanisme du bilan $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$

Première séquence : amorçage ou initiation



Deuxième séquence : propagation (alias boucle de production)



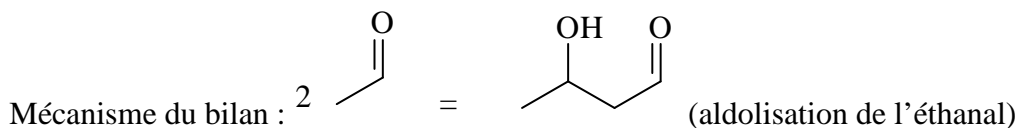
Troisième séquence : terminaison



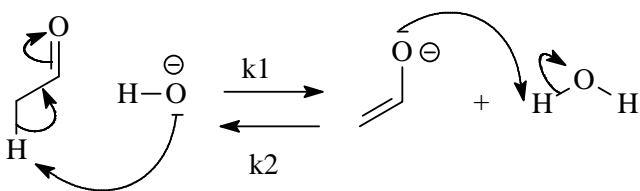
M est une molécule quelconque qui sert à évacuer l'énergie de l'acte

M* est cette molécule excitée.

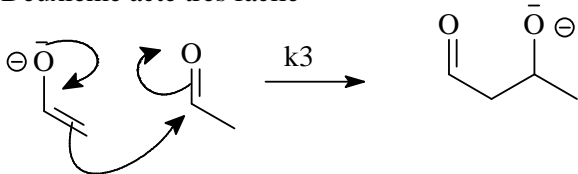
Exemple de réaction par stade :



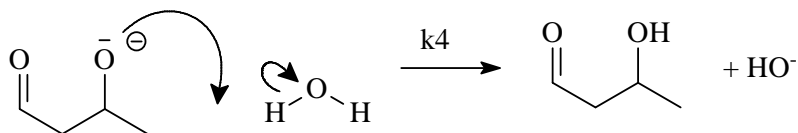
Premier acte difficile dans le sens direct, facile dans le sens inverse



Deuxième acte très facile



Dernier acte facile de constante k_4

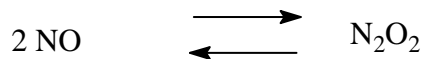


Approximation de l'Équilibre Rapide (AER)

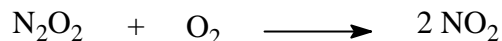
Exemple de la synthèse de NO₂

Mécanisme du bilan : $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$

Premier acte facile dans les deux sens (constantes k₁ et k₂)



Deuxième acte difficile de constante k₃



Rappel du glossaire :

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.