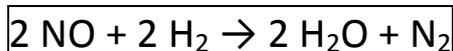


TD MECANISMES REACTIONNELS

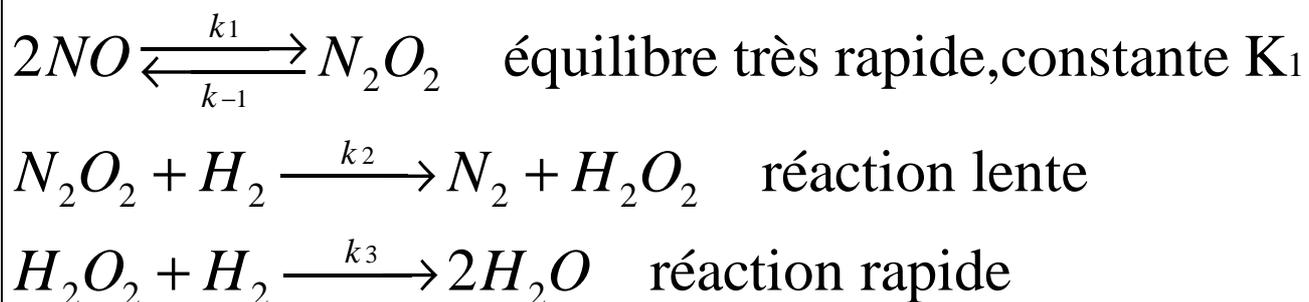
Exercice 1 : Etape cinétiquement déterminante

1) On considère l'équation bilan suivante :



Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un processus élémentaire.

2) On propose pour cette réaction le mécanisme suivant :

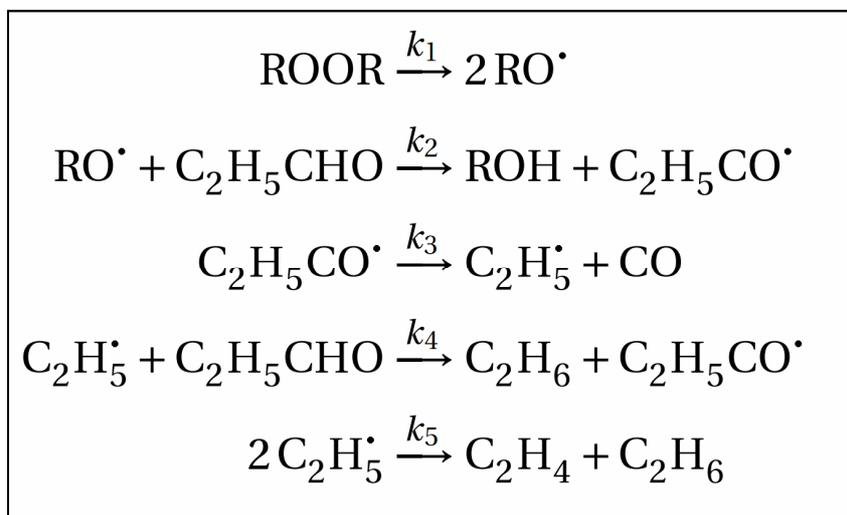


On admet que le système formé par les équations (1) et (-1) est à l'équilibre à tout instant.

- De quel type de mécanisme s'agit-il ? Justifier la réponse.
- Quels sont les intermédiaires réactionnels ? Justifier la réponse.
- Quelle est l'étape cinétiquement déterminante (ECD). En déduire alors l'expression de la vitesse de la réaction globale v .
- Donner la relation entre les constantes de vitesse k_{-1} , k_1 et la constante d'équilibre K_1 .
- En utilisant l'équilibre très rapide entre les réactions (1) et (-1), déterminer l'expression de la vitesse globale v de la réaction en fonction de K_1 , k_2 et des concentrations $[\text{NO}]$ et $[\text{H}_2]$.
- Cette réaction admet-elle un ordre ? Si oui, quel est-il ?
- En supposant que chaque acte élémentaire suit la loi d'Arrhenius, montrer que l'énergie d'activation de la réaction globale peut s'exprimer en fonction des énergies potentielles d'activation des divers actes élémentaires.

Exercice 2 : Pyrolyse du propanal

Une pyrolyse est une décomposition provoquée par une élévation de température. En présence de peroxydes ROOR, le mécanisme de la pyrolyse du propanal C_2H_5CHO est le suivant :



- 1) De quel type de mécanisme s'agit-il ? Justifier la réponse.
- 2) Déterminer la nature des différentes étapes. Qu'appelle-t-on maillon de la chaîne réactionnelle ?
- 3) Etablir l'expression de la vitesse de disparition du propanal en fonction des k_i et des concentrations en propanal et en peroxydes. On appliquera l'AEQS aux intermédiaires réactionnels.
- 4) Les chaînes réactionnelles sont longues.
 - a) En déduire l'équation bilan principale (bilan majeur) de la réaction de pyrolyse.
 - b) Quels sont les produits mineurs de la réaction que l'on retrouve à l'état de traces dans le mélange réactionnel.
 - c) Simplifier l'expression de la vitesse de disparition du propanal.