

Cours thermodynamique et cinétique chimique

Partie B : cinétique chimique

TABLE DE MATIERE

CHAPITRE I : Cinétique des réactions simples

CHAPITRE II : Cinétique des réactions composées

CHAPITRE III: Mécanismes réactionnels

CHAPITRE IV : Théories des vitesses de réaction

CHAPITRE V : Notions de catalyse.

CHAPITRE I: CINETIQUE DES REACTIONS SIMPLES

I.1 Introduction:

La thermodynamique appliquée aux réactions chimiques permet de prévoir le sens d'une réaction mais reste muette sur la durée de la réaction. Car la thermodynamique ne s'intéresse qu'à des états d'équilibres (initiaux et finaux) et au sens probable d'une réaction. Le temps n'est pas un facteur thermodynamique. Par contre la cinétique se base sur l'évolution chronologique d'une réaction chimique (variation dans le temps de composition du mélange réactionnel et de degré de l'avancement) et le chemin suivi par celle-ci (son mécanisme). Si la thermodynamique fait appel à des notions de température et de fonctions d'états (énergie interne, entropie, enthalpie ...etc), la cinétique est liée à la notion du facteur temps, tout en étant partiellement dépendante de certains aspects énergétiques (constante de vitesse et énergie d'activation).

Une réaction chimique est dite homogène si:

- Toutes les substances mises en jeu se présentent sous un même état physique (solide, liquide ou gazeux).
- Le mélange réactionnel n'est constitué que d'une seule phase homogène.
- Les parois du récipient (ou du réacteur) n'intervienne pas dans la réaction.

I.2 Définitions:

I.2.1 Vitesse d'une réaction:

On définit la vitesse de **formation / disparition** d'un constituant par la variation de la concentration de ce constituant en fonction du temps. La vitesse est une grandeur positive et définit par rapport à un constituant.

Pour la réaction: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$V_A = \frac{-d[A]}{dt}, \quad V_B = \frac{-d[B]}{dt}, \quad V_C = \frac{d[C]}{dt}, \quad V_D = \frac{d[D]}{dt}$$

Les vitesses V_A , V_B , V_C et V_D sont différentes, car **a, b, c et d** peuvent être différents.

Lorsque les coefficients stœchiométriques sont égaux, les vitesses V_A , V_B , V_C et V_D seront égaux.

Pour s'affranchir de l'influence des coefficients stœchiométriques, on peut définir la vitesse globale de la réaction V par :

$$V = \frac{-d[A]}{adt} = \frac{-d[B]}{bdt} = \frac{d[C]}{cdt} = \frac{d[D]}{ddt}$$

V s'exprime en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (concentration. temps⁻¹).

Si on introduit le degré d'avancement de la réaction ξ , la vitesse se définit par :

$$V = \frac{d\xi}{dt}$$

L'avancement de la réaction est défini par la variation relative de la concentration par rapport au nombre de moles des constituants de la réaction.

Soit:

$$d\xi = \frac{-d[A]}{a} = \frac{-d[B]}{b} = \frac{d[C]}{c} = \frac{d[D]}{d}$$

I.2.2 Ordre d'une réaction:

a) Réaction avec ou sans ordre :

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre que la vitesse de cette réaction peut s'écrire sous la forme:

$$V = K[A_1]^{m_1} \times [A_2]^{m_2} \times [A_3]^{m_3} \dots \dots = K \pi_j [A_j]^{m_j}$$

Où :

m_j est l'ordre partiel par rapport à A_j (qui est un réactif ou plus rarement un produit).

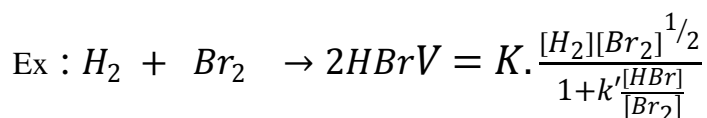
On appelle ordre globale de la réaction la somme des ordres partiels.

$$m = \sum_j m_j$$

Il est important de noter qu'une loi de vitesse ne peut être déterminée à partir de la stœchiométrie de la réaction. Seules des mesures expérimentales de vitesse permettent de le faire.

Le paramètre K est la constante de vitesse, caractéristique d'une réaction à une température donnée, son unité dépend de la valeur de m : $\text{L}^{m-1}.\text{mol}^{m-1}.\text{s}^{-1}$

Une réaction qui ne peut se mettre sous cette forme est dite sans ordre.



I.2.3 Temps de réaction t_x :

Il correspond au temps écoulé depuis le début de la réaction jusqu'à ce que la quantité x du réactif ait été consommée.

Exemple: soit la réaction $A \rightarrow \text{Produit}$

$t_{1/4}$ veut dire 1/4 de A a réagi \implies il reste 3/4 de A

$t_{3/4}$ veut dire 3/4 de A a réagi \implies il reste 1/4 de A

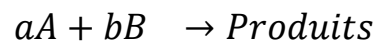
$t_{1/2}$ veut dire 1/2 de A a réagi \implies il reste 1/2 de A

$t_{1/2}$ s'appelle temps de demi-réaction.

I.3 Etude de quelques réactions d'ordre simple:

I.3.1 Réaction d'ordre zéro par rapport à tous les réactifs:

Soit la réaction suivante:



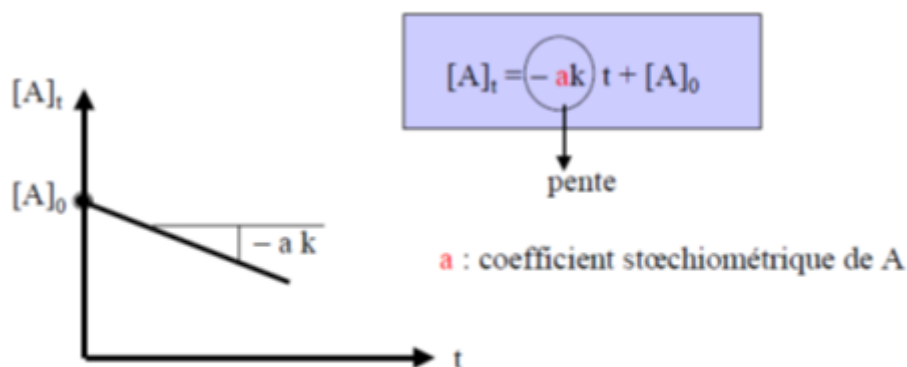
$$\implies V = \frac{-d[A]}{adt} = K[A]^0[B]^0 = K \implies \frac{d[A]}{dt} = -aK$$

la solution générale est: $[A]_t = -aKt + \lambda$

λ est une constante d'intégration que l'on détermine grâce aux conditions initiales.

Pour $t = 0 \implies [A] = [A]_0 = \lambda \implies [A]_t = -aKt + [A]_0$

$[A]_t$ varie linéairement en fonction de t :



Ordre 0 : $v = k = \text{constante} !!$

k en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$t_{1/2}$

$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2aK}$$

I.3.2 Réaction d'ordre un par rapport à A:

Soit la réaction suivante:

$$aA \rightarrow \text{Produits}$$

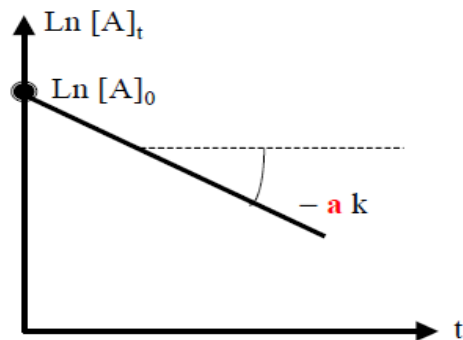
$$\Rightarrow V = \frac{-d[A]}{adt} = K[A]^1 = K[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -aK[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -aKdt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -aK \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration: $\text{Ln} \frac{[A]_t}{[A]_0} = -aKt$

$$\text{Ln}[A]_t = -aKt + \text{Ln}[A]_0 \text{ ou } [A]_t = [A]_0 \exp(-aKt)$$

K en s⁻¹



$t_{1/2}$

$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\text{Ln} 2}{aK}$$

$t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$: (quand $\alpha = 1$)

I.3.3 Réaction d'ordre deux par rapport à A:

Soit la réaction suivante:

$$aA \rightarrow \text{Produits}$$

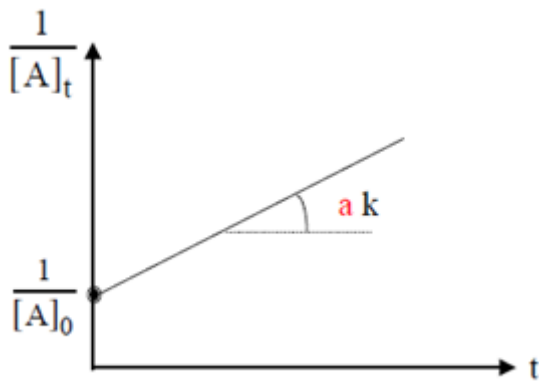
$$\Rightarrow V = \frac{-d[A]}{adt} = K[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -aK[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -aKdt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -aK \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration:

$$\frac{1}{[A]_t} = aKt + \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{1+a[A]_0Kt}$$

K : concentration⁻¹.temps⁻¹ (mol⁻¹.L.s⁻¹)

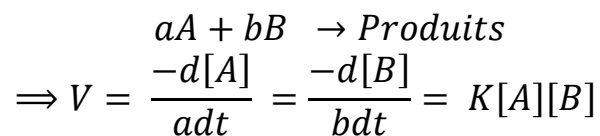


$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{aK[A]_0}$$

$\Rightarrow t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$ ($\alpha = 2$)

I.3.4 Réaction de premier ordre par rapport à A et B:

Soit la réaction suivante:



- Si le mélange initial est stœchiométrique; c'est-à-dire les réactifs ont été mélangés en proportions des nombres stœchiométriques, les concentrations initiales sont tel que :

$$\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$$

On en déduit: $\frac{[A]_t}{a} = \frac{[B]_t}{b}$

$$V = K[A][B] = K \frac{b}{a} [A]^2 = \frac{-d[A]}{adt} \Rightarrow \frac{-d[A]}{[A]^2} = Kbd t.$$

Tout se passe comme si la réaction était d'ordre deux par rapport à un seul réactif.

Après intégration:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = bKt \quad \text{ou} \quad \frac{1}{[B]_t} - \frac{1}{[B]_0} = aKt$$

$$\text{à } t_{1/2} \Rightarrow [A]_t = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{et} \quad [B]_t = \frac{[B]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{bK[A]_0} = \frac{1}{aK[B]_0}$$

Exercice:

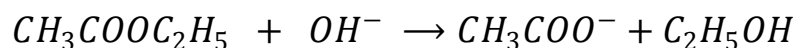
La saponification de l'éthanoate d'éthyle est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs. Dans un mélange stœchiométrique, où les réactifs ont chacun une concentration initiale égale à 20 mmol/l, on suit le déroulement de la réaction par dosage acido-basique.

- 1- Au bout de 20 min, on prélève 100ml de la solution que l'on dilue dans l'eau froide et l'on dose la soude restante par une solution de HCl (0,1M).

L'équivalence est obtenue pour 6,15 ml. Calculer la constante de vitesse de la réaction.

- 2- Quel volume V' d'acide faut-il verser pour doser un échantillon de 100 ml prélevée 20 min plus tard. Au bout de combien du temps la saponification est-elle totale à 1% près.

Solution:



Soit C la concentration en NaOH (ou en ester).

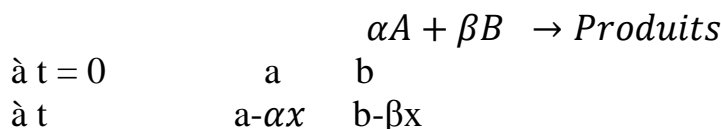
$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt$$

$$\text{Or: } C(20) = \frac{6,15 \text{ mmol}}{l} \Rightarrow K = 5,6 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$$

$$C(40) = 3,63 \text{ mmol/l} \Rightarrow V_{HCl}(40) = 3,63 \text{ ml}$$

$$C(0) = 100 C(t) \text{ pour } t = 879 \text{ min.}$$

- Mélange initiale quelconque:



$$V = \frac{-d[A]}{\alpha dt} = \frac{-d[B]}{\beta dt} = K[A][B]$$

$$\frac{-d(a - \alpha x)}{\alpha dt} = K(a - \alpha x)(b - \beta x)$$

$$\frac{-d(b - \beta x)}{\beta dt} = K(a - \alpha x)(b - \beta x)$$

$$\frac{-d(a - \alpha x)}{(a - \alpha x)} = \alpha K(b - \beta x) dt$$

$$\frac{-d(b - \beta x)}{(b - \beta x)} = \beta K(a - \alpha x) dt$$

$$\frac{-d(a - \alpha x)}{(a - \alpha x)} = \alpha K \beta \left(\frac{b}{\beta} - x \right) dt$$

$$\frac{-d(b - \beta x)}{(b - \beta x)} = \beta K \alpha \left(\frac{a}{\alpha} - x \right) dt$$

$$\frac{-1}{\alpha K \beta} \frac{d(a - \alpha x)}{(a - \alpha x)} = \left(\frac{b}{\beta} - x \right) dt \quad (2)$$

$$\frac{-1}{\beta K \alpha} \frac{d(b - \beta x)}{(b - \beta x)} = \left(\frac{a}{\alpha} - x \right) dt \quad (1)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow \frac{-1}{\alpha K \beta} \frac{d(a - \alpha x)}{(a - \alpha x)} + \frac{1}{\beta K \alpha} \frac{d(b - \beta x)}{(b - \beta x)} = \left(\frac{a}{\alpha} - \frac{b}{\beta} \right) dt$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{-1}{\alpha K \beta} \int_a^{a - \alpha x} \frac{d(a - \alpha x)}{(a - \alpha x)} + \frac{1}{\beta K \alpha} \int_b^{b - \beta x} \frac{d(b - \beta x)}{(b - \beta x)} &= \left(\frac{a}{\alpha} - \frac{b}{\beta} \right) \int_0^t dt \\ \Rightarrow \frac{-1}{\alpha K \beta} \text{Ln} \left(\frac{b - \beta x}{b} \right) + \frac{1}{\beta K \alpha} \text{Ln} \left(\frac{a - \alpha x}{a} \right) &= \left(\frac{a}{\alpha} - \frac{b}{\beta} \right) t \end{aligned}$$

Dans le cas où $\alpha = \beta = 1 \Rightarrow \text{Ln} \left(\frac{a-x}{b-x} \right) = K(a-b)t + \text{Ln} \left(\frac{a}{b} \right)$

- Si $[B]_0 \gg [A]_0$ le réactif B est en grand excès par rapport à A.

$$V = K[A]_t^{\alpha'} [B]_t^{\beta'} \Rightarrow [B]_t = \text{constante} = [B]_0$$

$$\text{D'où : } V = K[A]_t^{\alpha'} [B]_t^{\beta'} = K'[A]_t^{\alpha'}$$

$$K' = K[B]_0^{\beta'}$$

K' est la constante de vitesse apparente

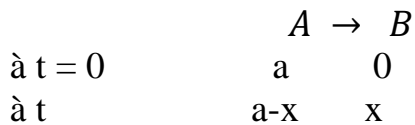
- La constante de vitesse k dépend uniquement de la température.
- La constante de vitesse K' dépend de la concentration initiale de B
- L'ordre global de la réaction est $\alpha' + \beta'$ \rightarrow l'ordre apparent est $\alpha' \rightarrow$ Dégénérescence de l'ordre.

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif donné.

I.3.5 Réaction d'ordre n :

On prend le cas le plus simple: $A \rightarrow B$

Le bilan de matière est comme suit:

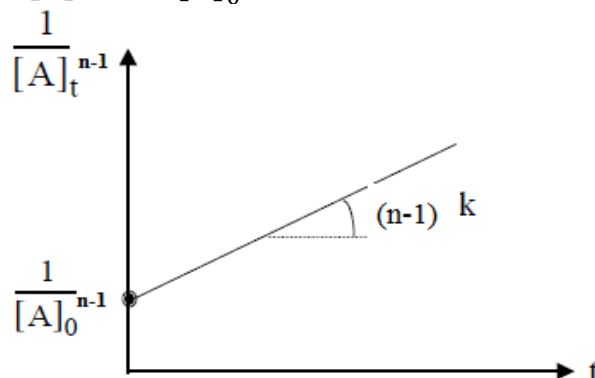


$$V = \frac{-d[A]}{dt} = K[A]^n \Rightarrow \frac{-d(a-x)}{dt} = K(a-x)^n$$

$$\frac{-d(a-x)}{(a-x)^n} = K dt \Rightarrow \int_a^{(a-x)} \frac{-d(a-x)}{(a-x)^n} = \int_0^t K dt$$

Après intégration:

$$\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)Kt$$



Le temps de demi-réaction est : $t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)Ka^{n-1}}$

I.4 Méthode de détermination de l'ordre d'une réaction:

I.4.1 Méthode intégrée:

Dans cette méthode, on fait une hypothèse sur la valeur de l'ordre de la réaction; on intègre l'équation différentielle obtenue.

Si la réaction est: $A \rightarrow \text{Produit}$ $V = \frac{-d[A]}{dt} = K[A]^n$

On détermine ainsi la fonction $F_p([A])$ dont la représentation en fonction du temps serait linéaire. On trace la courbe correspondante grâce aux valeurs expérimentales ; l'hypothèse est vérifiée si la courbe est une droite.

Ordre	Graphique		Calcule
0	$[A] = f(t)$	Pente = -K	$K = \frac{[A]_0 - [A]_t}{t}$
1	$\ln[A] = f(t)$	Pente = -K	$K = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]_t}{t}$
2	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	Pente = +K	$K = \frac{\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}}{t}$
n	$\frac{1}{[A]^{n-1}} = f(t)$	Pente = (n-1)K	$K = \frac{\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}}{t}$

I.4.2 Méthode utilisant l'équation de vitesse non intégrée:

Si la réaction est: $A \rightarrow \text{Produits}$

à $t = 0$ a
à $t = a-x$

$V = K(a-x)^\alpha$ α est l'ordre de la réaction

$t_1 \rightarrow V_1 \rightarrow (a-x_1)$

$t_2 \rightarrow V_2 \rightarrow (a-x_2)$

$\Rightarrow V_1 = K(a-x_1)^\alpha$ et $V_2 = K(a-x_2)^\alpha$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{(a-x_1)^\alpha}{(a-x_2)^\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}{\ln\left(\frac{a-x_1}{a-x_2}\right)}$$

On trace la courbe $\ln V = f(\ln(a-x)) \Rightarrow$ est une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine $\ln K$.

I.4.3 Méthode des temps des demi-réactions:

Si la réaction est: $A \rightarrow \text{Produits}$

à $t = 0$ a

à t $a-x$

Ordre	$t_{1/2}$	K	Concentration initiale a
0	$\frac{a}{2K}$	$\frac{a}{2t_{1/2}}$	$t_{1/2}$ est proportionnel à a
1	$\frac{\text{Ln}2}{K}$	$\frac{\text{Ln}2}{t_{1/2}}$	$t_{1/2}$ est indépendant de a
2	$\frac{1}{Ka}$	$\frac{1}{at_{1/2}}$	$t_{1/2}$ est inversement proportionnel à a
N	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)Ka^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/2}a^{n-1}}$	$t_{1/2}$ est inversement proportionnel à a

CHAPITRE II: CINETIQUE DE REACTIONS COMPOSEES

II-1. Introduction :

En général, les réactions ne sont pas aussi simples c'est-à-dire leurs évolution ne suit pas un seul processus réactionnel : on parle alors de réactions composées.

On distingue :

Les réactions réversibles (opposées, équilibrées).

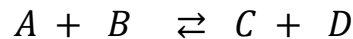
Les réactions parallèles.

Les réactions successives.

II-2. Réactions réversibles:

Les réactions réversibles ou équilibrées sont des réactions limitées. La concentration des réactifs ne tend pas vers zéro mais vers une étape d'équilibre.

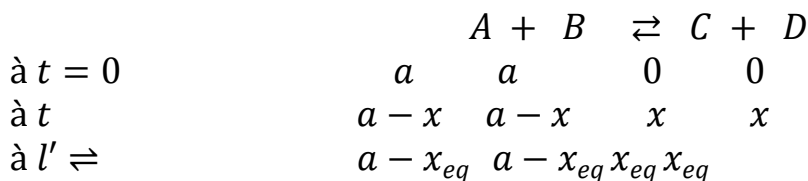
On note une constante K_1 dans le sens directe et K_2 dans le sens inverse.



La vitesse globale de la réaction fait intervenir un bilan :

$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \\ = K_1[A]^{\alpha_1}[B]^{\beta_1} - K_2[C]^{\alpha_2}[D]^{\beta_2}$$

Cette expression est simplifiée en prenant des conditions initiales simples:



$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a - x)^{\alpha_1 + \beta_1} - K_2(x)^{\alpha_2 + \beta_2}$$

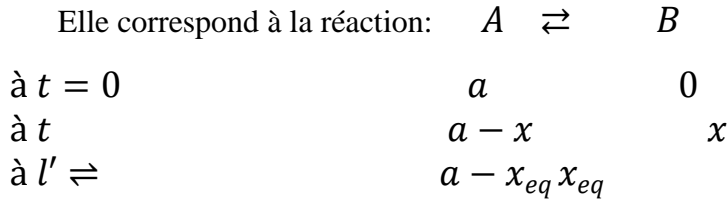
quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $\rightarrow V = 0$

$$\Rightarrow K_1(a - x_{eq})^{\alpha_1 + \beta_1} - K_2(x_{eq})^{\alpha_2 + \beta_2} = 0$$

$$D'ou: \frac{K_1}{K_2} = \frac{(x_{eq})^{\alpha_2 + \beta_2}}{(a - x_{eq})^{\alpha_1 + \beta_1}} = \frac{[C]_{eq}^{\alpha_2} [D]_{eq}^{\beta_2}}{[A]_{eq}^{\alpha_1} [B]_{eq}^{\beta_1}} = K_{eq}$$

K_{eq} est la constante de vitesse à l'équilibre déterminé quand $t \rightarrow \infty$

II-2.1 Réaction d'ordre 1/1:



$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = K_1[A]^1 - K_2[B]^1 = \frac{dx}{dt}$$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a - x) - K_2x \quad (1)$$

quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $\rightarrow V = 0 \Rightarrow K_1(a - x_{eq}) - K_2x_{eq} = 0$

$\Rightarrow K_1a = (K_1 + K_2)x_{eq} \rightarrow$ on remplace ça dans (1)

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(x_{eq} - x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(x_{eq} - x)} = (K_1 + K_2) dt$$

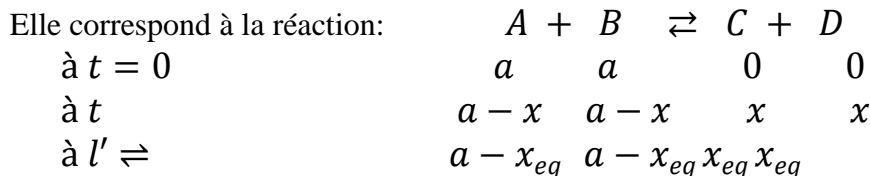
$$\Rightarrow \int_{x_{eq}}^{x_{eq}-x} \frac{-d(x_{eq} - x)}{(x_{eq} - x)} = (K_1 + K_2) \int_0^t dt$$

L'intégration et les conditions initiales conduit à : $\text{Ln} \frac{x_{eq}}{(x_{eq}-x)} = (K_1 + K_2)t$

à l'équilibre la mesure des concentrations donne:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{x_{eq}}{(x_{eq} - x)} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq}$$

II-2.2 Réaction d'ordre 2/2:



$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a - x)^2 - K_2(x)^2$$

quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $\rightarrow V = 0 \Rightarrow K_1(a - x_{eq})^2 - K_2(x_{eq})^2 = 0$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1 \left[(a-x)^2 - \frac{(a-x_{eq})^2}{x_{eq}^2} x^2 \right]$$

$$= K_1 \frac{a}{x_{eq}^2} (2x_{eq} - a) \left(\frac{a-x_{eq}}{2x_{eq} - a} - x \right) (x_{eq} - x)$$

Alors :

$$\frac{dx}{dt} = K' (a' - x)(b' - x)$$

Avec : $a' = \frac{a-x_{eq}}{2x_{eq}-a}$, $b' = x_{eq}$, $K' = K_1 \frac{a}{x_{eq}^2} (2x_{eq} - a)$

L'intégration et les conditions initiales ($t = 0, x = 0$) donnent l'équation cinétique suivante:

$$\frac{x_{eq}}{2a(a-x_{eq})} \text{Ln} \left[\frac{x(a-2x_{eq}) + ax_{eq}}{a(x_{eq}-x)} \right] = K_1 t$$

à l'équilibre la mesure des concentrations donne:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{x_{eq}^2}{(a-x_{eq})^2} = K_{eq}$$

II-2.3 Réaction d'ordre 2/1:

Elle correspond à la réaction: $A + B \rightleftharpoons C$

à $t = 0$	a	a	0
à t	$a-x$	$a-x$	x
à $l' \rightleftharpoons$	$a-x_{eq}$	$a-x_{eq}$	x_{eq}

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^2 - K_2x$$

quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $\rightarrow V = 0 \Rightarrow K_1(a-x_{eq})^2 - K_2x_{eq} = 0$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^2 - K_1 \frac{(a-x_{eq})^2}{x_{eq}} x$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = K_1 \left[(a-x)^2 - \frac{(a-x_{eq})^2}{x_{eq}} x \right] = K_1 x_{eq} \left(\frac{a}{x_{eq}} - x \right) (x_{eq} - x)$$

Donc:

$$\frac{dx}{dt} = K' (a' - x)(b' - x)$$

Avec:

$$K' = K_1 x_{eq} , a' = \frac{a}{x_{eq}} , b' = x_{eq}$$

L'intégration et les conditions initiales ($t = 0, x = 0$) donnent l'équation cinétique suivante:

$$\frac{x_{eq}}{(a^2 - x_{eq}^2)} \ln \left[\frac{(a - x_{eq})x_{eq}}{a^2(x_{eq} - x)} \right] = K_1 t$$

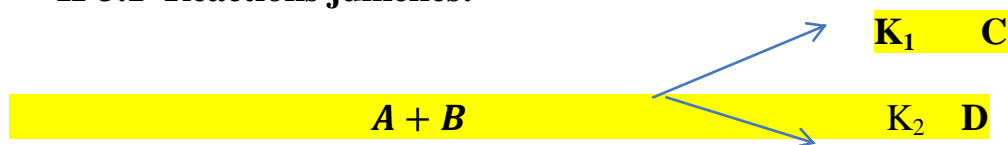
à l'équilibre la mesure des concentrations donne:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{x_{eq}}{(a - x_{eq})^2} = K_{eq}$$

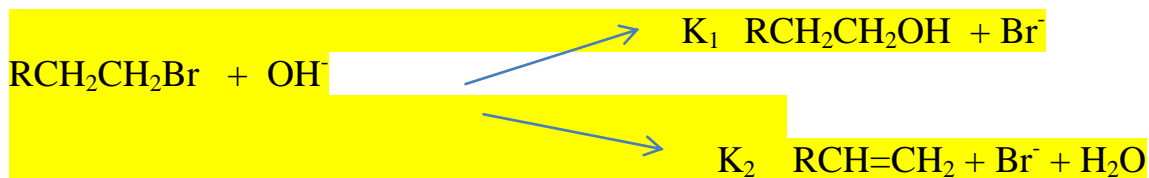
II-3. Réactions parallèles:

Les réactions parallèles (réversibles ou totales) se décomposent en:

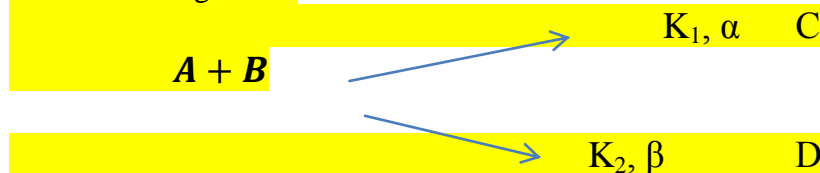
II-3.1 Réactions jumelles:



Ex: La substitution et l'élimination d'un dérivé halogéné:



Prenant le cas général:



Le bilan de matière est:

	A	B	C	D
à t=0	a	a	0	0
à t	a-x	a-x	y	z

Où $x = y + z$

$$V_{app(C)} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = K_1(a-x)^\alpha V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt}$$

$$= \frac{-d(a-x)}{dt} = K_1(a-x)^\alpha - K_2(a-x)^\beta = \frac{dx}{dt}$$

$$V_{app(D)} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{dz}{dt} = K_2(a-x)^\beta$$

Et on a: $\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$

$$\frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{dy}{dx} = \frac{K_1(a-x)^\alpha}{K_1(a-x)^\alpha + K_2(a-x)^\beta}$$

$$\frac{\frac{dz}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{dz}{dx} = \frac{K_2(a-x)^\beta}{K_1(a-x)^\alpha + K_2(a-x)^\beta}$$

Dans le cas : $\alpha = \beta$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{K_1}{K_1 + K_2} \Rightarrow y = \frac{K_1}{K_1 + K_2} x$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{K_2}{K_1 + K_2} \Rightarrow z = \frac{K_2}{K_1 + K_2} x$$

$$\frac{y}{z} = \frac{K_1}{K_2} = \text{constante}$$

CHAPITRE III: MECANISMES REACTIONNELS

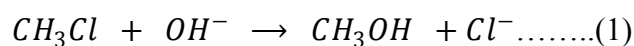
III-1. Introduction :

Une réaction chimique est représentée par une équation de réaction qui traduit le bilan macroscopique de la transformation en précisant la nature et les coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits. Cependant cette équation de réaction ne représente qu'exceptionnellement le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire.

III-2. Acte élémentaire :

De façon générale, au niveau macroscopique, la transformation chimique résulte d'une suite d'étapes appelées actes élémentaires. L'ensemble de ces étapes constitue le mécanisme réactionnel de la réaction.

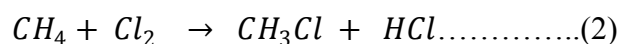
Par exemple la formation du méthanol à partir du chlorométhane



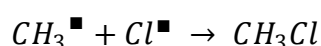
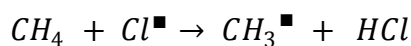
Le méthanol résulte de la collision entre une molécule de chlorométhane et d'un ion OH^- .

La réaction (1) est dite élémentaire.

Au contraire, une autre réaction de substitution :



Relève d'un mécanisme très différent et beaucoup plus complexe qui consiste en une succession d'étapes élémentaires : $Cl_2 \rightarrow 2Cl^\bullet$



On dira que la réaction (2) est complexe.

Conclusion :

- Une réaction élémentaire ou acte élémentaire ne peut pas être décomposée en processus plus simple.
- Une réaction complexe se décompose en plusieurs réactions élémentaires.

II-3. Molécularité d'un processus élémentaire:

On appelle molécularité d'un processus élémentaire, le nombre d'entités participant en tant que réactifs à ce processus.

Les diverses réactions élémentaires se classent suivant leur molécularité, c'est-à-dire suivant le nombre de particules qui entrent en collision. On distingue les réactions:

- Mono moléculaires (molécularité 1).
- Di moléculaires (molécularité 2).
- Tri moléculaires (molécularité 3).

Loi cinétique de Van'tHoff:

Un acte élémentaire vérifie la loi de Van 't Hoff: l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à la valeur de son coefficient stœchiométrique algébrique et l'ordre global est égal à la molécularité du processus.

RMQ:

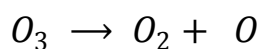
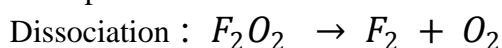
Un acte élémentaire suit la loi de Van'tHoff mais le réciproque n'est pas nécessairement vraie.

II-3.1 Acte monomoléculaires:

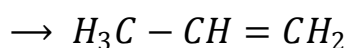
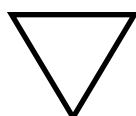
On observe ce type de réaction dans les décompositions (dissociations) et les transpositions.



Exemple:



Transposition:

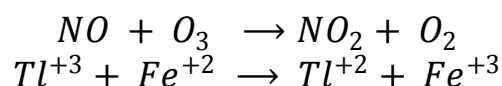


- Ces réactions font intervenir la rupture d'une ou plusieurs liaisons à l'intérieur d'une molécule. La molécule dissociée (ou transposée) pourra acquérir l'énergie nécessaire à cette rupture grâce à la collision avec une autre molécule. On dira qu'elle est activée par choc. Après ce choc, il se produira la réaction dans une seconde temps.
- L'énergie acquise pendant le choc se répartit sur la molécule, le fait vibrer très fortement qu'elle se rompe.
- Un autre cas peut se produire: avant que l'excès de l'énergie ne soit transmis aux liaisons susceptibles de se rompre, la molécule activée rencontre une autre molécule non activée. Elle est alors désactivée et ne peut réagir.

III-3.2. Acte di moléculaires:



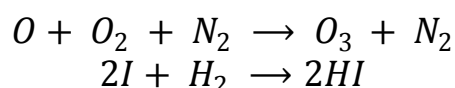
Exemples:



III-3.3. Acte tri moléculaires: Ces processus sont très rares, car la probabilité pour qu'en point trois particules se rencontrent est faible.



Exemple:



Beaucoup de réactions impliquent une combinaison de deux particules qui est rendu possible grâce à une troisième particule. Cette dernière particule enlève l'excès d'énergie produit par la formation d'une liaison chimique.

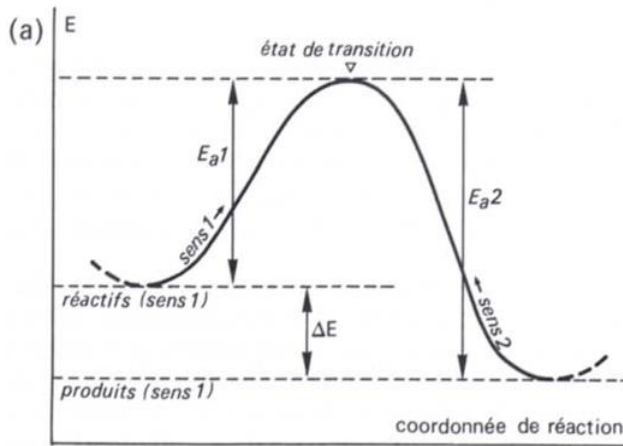
III-4. Profil réactionnel:

Les actes élémentaires obéissent pratiquement toujours sur une plage de température donnée à la loi d'Arrhenius, chacun avec son facteur de fréquence et son énergie d'activation.

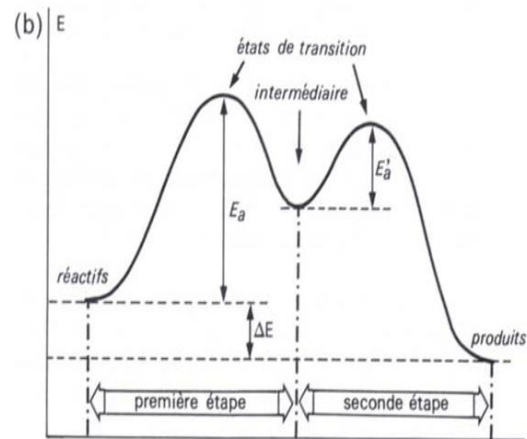
$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ K : la constante de vitesse.

Ea : l'énergie d'activation en J.mol⁻¹.

A: facteur de fréquence.



Profil énergétique d'un processus élémentaire



Profil énergétique d'une réaction en deux étapes.

RMQ:

- Le profil énergétique (ou profil réactionnel) d'un acte élémentaire met en évidence l'existence d'une barrière énergétique lors du passage des réactifs aux produits. Pour que la réaction puisse se faire, il faut que les réactifs se rencontrent avec une énergie cinétique au moins égale à l'énergie d'activation E_a .

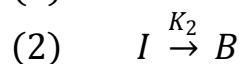
Déf: La configuration des atomes au maximum d'énergie potentielle est appelée état de transition ou complexe activé.

- Dans l'état de transition certaines liaisons sont en cours de formation ou de rupture. Il ne faut pas le confondre avec les réactifs ou les produits, espèces stables qui correspondent à des minimums d'énergie potentielle.

III-5. Etude des mécanismes des réactions:

III-5.1 Approximation des états quasi-stationnaires:

Dans le cas du mécanisme précédent:



Si la concentration de l'intermédiaire I dans le milieu réactionnel est négligeable devant celle

des autres espèces et constante donc: $\frac{d[I]}{dt} \approx 0$, c'est-à-dire $V_{app(I)} = V_{dis(I)}$

C'est l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS), valable pour des intermédiaires de durée de vie courte. Si un IR de durée de vie longue, cette approximation ne s'applique pas.

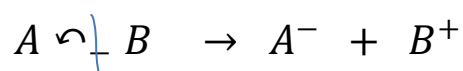
III-6. Les intermédiaires réactionnels (IR):

Les IR sont des espèces qui ne figurent ni parmi les réactifs, ni parmi les produits d'une réaction. Ils n'interviennent pas dans le bilan macroscopique de la réaction mais participent au déroulement de la réaction au niveau microscopique.

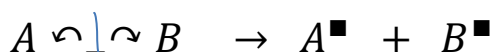
Les IR sont des espèces peu stables et très réactives dont la durée de vie moyenne est brève et dont la concentration dans le milieu réactionnel est faible. On les appelle également **des centres actifs**.

Les plus fréquemment rencontrés sont :

- Les ions positifs et négatifs (carbocations et carbanions en chimie organiques) provenant le plus souvent de la rupture hétérolytique d'une liaison covalente (doublet de la liaison emporté par un seul des atomes).



- les radicaux libres, espèces électroniques neutres mais possédant un électron célibataire symbolisé par un point. Ils proviennent le plus souvent de la rupture homolytique d'une liaison covalente (doublet de liaison partagé symétriquement entre les deux atomes qui emportent chacun un électron célibataire).



L'énergie nécessaire à la rupture de la liaison peut être apportée sous forme d'énergie thermique par chauffage (thermolyse) ou sous forme d'énergie lumineuse (photolyse).

RMQ :

- Sur le profil réactionnel, l'IR correspond à un minimum relatif d'énergie : son existence nécessite deux actes élémentaires.
- Un complexe activé (CA) présent dans tout acte élémentaire et sur le profil réactionnel le CA correspond à un maximum d'énergie.

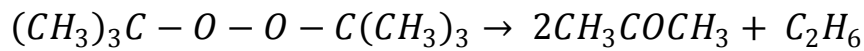
III-7. Différents types de mécanismes réactionnels:

On distingue en général deux grands types de réactions suivant leurs mécanismes : les réactions par stade et les réactions en chaîne.

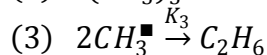
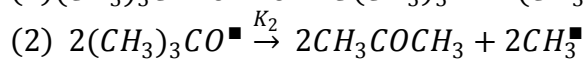
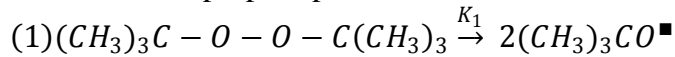
III-7.1. Réaction par stade (ou en séquence ouverte):

Dans les réactions en séquence ouverte, les IR consommés au cours d'une étape ne sont pas régénérés lors d'une étape ultérieure (un IR n'apparaît qu'une seule fois).

Exemple: le cas de la pyrolyse de tertio-butyle



Le mécanisme proposé pour cette réaction est en 3 étapes:

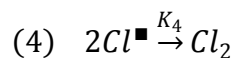
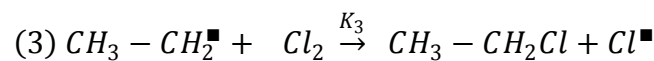
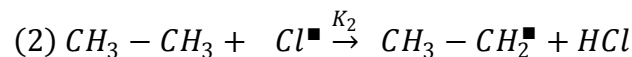
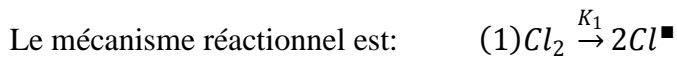
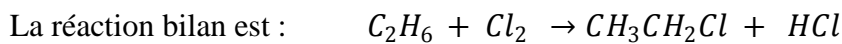


L'IR $(CH_3)_3CO^\bullet$ Formé à l'étape (1), est consommé à l'étape (2) et n'est pas régénéré. L'IR CH_3^\bullet formé à l'étape (2) est consommé à l'étape (3).

II-7.2. Réaction en chaîne (ou en séquence fermée):

Dans les réactions en séquence fermée, certains IR appelés porteurs de chaîne, sont consommés au cours d'une étape, puis régénérés au cours d'une étape ultérieure.

Exemple: La chloration de l'éthane



L'IR Cl^\bullet Formé à l'étape (1) est consommé à l'étape (2) puis régénéré à l'étape (3).

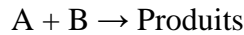
Un mécanisme en chaîne comporte trois types d'étapes:

- Etape d'initiation, formation des IR.
- Etape de propagation, les IR sont consommés puis régénérés.
- Etape de terminaison (ou rupture), les IR sont consommés sans être régénérés, pour donner des espèces non réactives

CHAPITRE IV: THEORIES DES VITESSES DE REACTION

IV.1. Théorie des collisions:

Cette théorie est basée sur la cinétique des gaz alors si nous avons l'étape élémentaire :



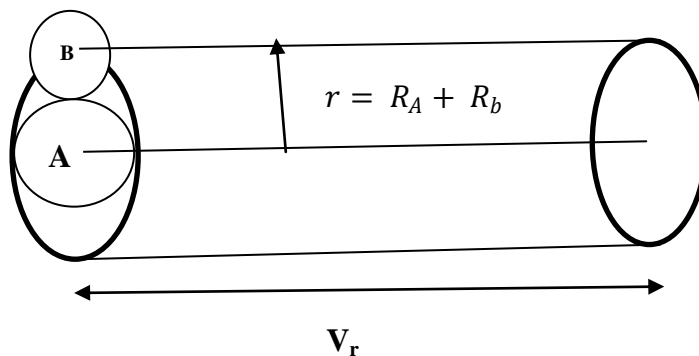
Les conditions nécessaires pour que la réaction ait lieu:

- Il faut qu'il y ait rencontre (collision) entre A et B
- L'énergie cinétique des espèces entrant en collision doit être suffisante pour passer la barrière énergétique.

Par hypothèse, les particules régissant sont assimilées à des sphères indéformables.

Calculons le nombre de collisions par unité du temps entre deux molécules A et B.

Pendant l'unité du temps, la molécule de A va entrer en collision avec toutes les molécules de B contenues dans un cylindre de rayon $r = R_A + R_b$



Si l'atome A se déplace à la vitesse V_r , en une seconde il parcourt V_r centimètres.

Le nombre total de molécules de B contenues dans ce cylindre de volume V (cm^3) est:

$$n_B = \frac{[B] \cdot N_A \cdot V}{1000}$$

Ou :

$[B]$: la concentration de B par litre.

N_A : le nombre d'Avogadro.

V : volume du cylindre = $\pi r^2 V_r$ (cm^3)

n_B : est le nombre de molécules de B qui rencontrent par seconde un atome de A.

Le nombre total de collisions par seconde dans un litre sera:

$$Z_{AB} = n_B \cdot n_A = n_B \cdot [A] \cdot N_A = \frac{N_A^2 \cdot \pi \cdot r^2}{1000} \cdot V_r \cdot [A] \cdot [B]$$

Si on suppose que chaque collision provoque une réaction, la vitesse de la réaction s'écrira:

$$V_{réaction} = \frac{Z_{AB}}{N_A} = \frac{N_A \cdot \pi \cdot r^2}{1000} \cdot V_r \cdot [A] \cdot [B]$$

$V_{réaction}$ est relative au nombre de moles, on retrouve alors l'expression de la loi de vitesse:

$$V_{réaction} = K \cdot [A] \cdot [B]$$

$$\text{Avec } K = \frac{N_A \cdot \pi \cdot r^2}{1000} \cdot V_r \quad (l \cdot mol^{-1} \cdot S^{-1})$$

RMQ:

- En fait les réactions sont en réalité plus lentes que les résultats trouver en suivant ces calculs de l'ordre 10^{-10} fois que la valeur réelle. Car les chocs entre molécules ne produisent pas tous une réaction, ils ne sont pas tous efficaces, d'autres chocs sont inefficaces ou il y aura seulement un simple échange d'énergie cinétique.
- D'autres facteurs interviennent dans l'expression de vitesse:
 - ✓ Un facteur géométrique.
 - ✓ Un facteur énergétique.
 - ✓ La température.

Le facteur géométrique:

En réalité les molécules ne sont pas sphériques et possèdent une forme plus au moins compliquée. La collision ne sera efficace que si les molécules se rencontrent suivant certains angles favorables. Pour tenir compte de cet aspect géométrique, on introduit un facteur **P** appelé facteur stérique qui réduit à la valeur $P \cdot Z$ le nombre de collisions efficaces. Donc la vitesse de réaction dépend du facteur stérique.

Le facteur énergétique et l'effet de la température :

Déf: L'énergie d'activation est l'énergie qu'une collision doit apporter aux réactifs pour que la réaction puisse se produire.

Les valeurs de l'énergie d'activation sont déterminées pour N_A collisions (nombre d'Avogadro) et sont exprimées en kilocalories par mole.

Lors de la collision, A apporte l'énergie E_A et B apporte E_B , la réaction a lieu si la somme

$$E_A + E_B \geq \text{l'énergie d'activation } E_a$$

On peut encore supposer, dans ce qui suit que lors du choc, l'une des particules est immobile et l'autre apporte l'énergie cinétique

$E \geq E_a$. Pour déterminer le nombre des chocs efficaces nous utiliserons la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann dans un espace à deux dimensions.

En résumé, l'expression de la vitesse sera:

$$V_{réaction} = \frac{P \cdot Z}{N_A} e^{-(E_a/RT)} [A] \cdot [B]$$

Où P est le facteur stérique

RMQ :

Les valeurs calculées pour le facteur pré-exponentiel A dans la théorie de collisions sont souvent différentes des valeurs expérimentales, car la théorie de collisions:

- Ne fournit pas d'indication pour calculer l'énergie d'activation qui doit être obtenue expérimentalement.
- Ne permet pas un calcul aisé du facteur stérique, étant donné les formes irrégulières d'un grand nombre de molécules.

Cette théorie ne peut donner que des résultats qualitatifs. Une théorie plus récente et plus élaborée donne des résultats quantitatifs satisfaisants, c'est la théorie du complexe activé. Elle permet:

- De calculer l'énergie d'activation en utilisant la mécanique quantique.
- De calculer le facteur A à partir de la mécanique statistique et de la thermodynamique.
- Alors que la théorie de collisions ne s'applique qu'aux réactions en phase gazeuse, la théorie du complexe activé s'applique aux réactions en solution et en phase gazeuse

IV.2. Théorie du complexe activé:

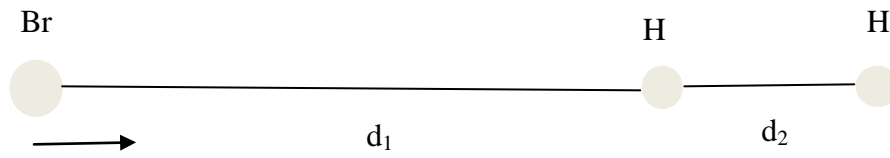
La théorie du complexe activé ou de l'état de transition rapporte une interprétation théorique de la constante de vitesse, d'un point de vue thermodynamique donc macroscopique.

Dans l'état initial, on dispose de l'énergie moyenne des réactifs et dans l'état final de l'énergie moyenne des produits. Entre les deux, on définit l'énergie moyenne du complexe activé.

Prenons l'exemple : $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$

Pour simplifier, nous supposons que les noyaux des 3 atomes sont alignés à chaque instant. Comment varier l'énergie potentielle de ce système des 3 atomes quand le brome s'approche de la molécule H_2 ?

L'énergie du système est fonction de d_1 et d_2 distance entre deux atomes successifs.

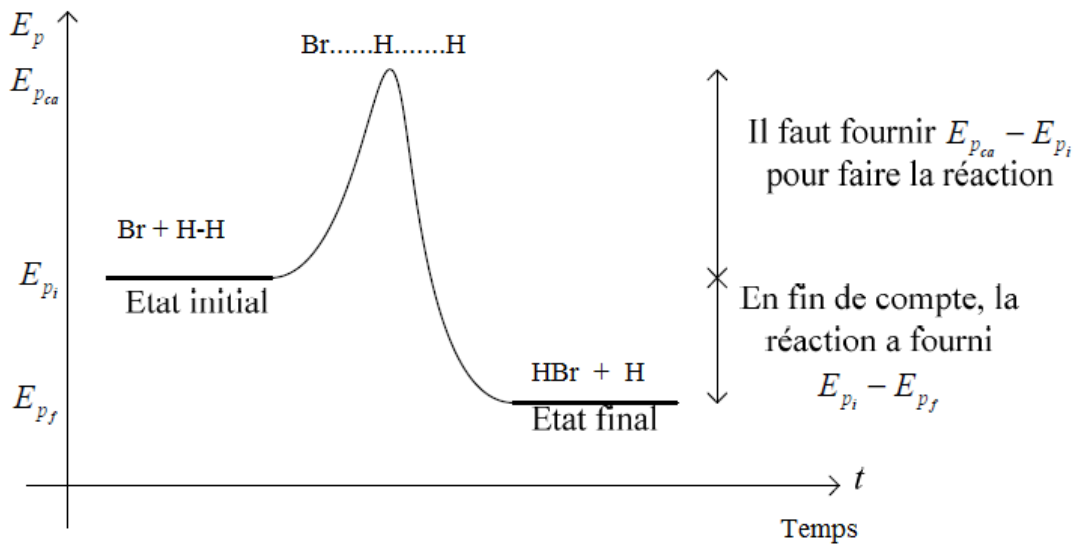


Un calcul assez laborieux montre que l'énergie potentielle est maximale lorsque les distances d_1 et d_2 sont égales et voisines de $1,5 \text{ \AA}$.

Le système qui a l'énergie potentielle maximale est le complexe activé (état de transition).

Dans ce cas l'atome d'H centrale est liée à la fois du Br et à l'autre H.

Quand l'atome de Br approche, l'autre atome d'H s'aligne et l'énergie du système diminue jusqu'à une valeur constante qui est l'énergie potentielle du système $\text{HBr} + \text{H}$



Dans ce diagramme, l' E_a est la différence entre l'E du complexe activé et celle de l'état initiale, c'est encore la hauteur de la barrière d'E que doivent franchir les réactifs pour que la réaction soit possible.

RMQ:

Si les 3 noyaux n'étaient pas alignés le complexe activé serait alors angulaire et E_a sera supérieure à celle obtenus précédemment.

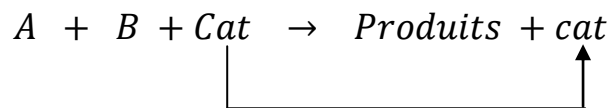
CHAPITRE V: NOTIONS DE CATALYSE

V-1. Introduction:

Pour une réaction thermodynamiquement possible, le catalyseur est le troisième moyen après les concentrations est la température, permettant de modifier favorablement la vitesse de la réaction par un gain de temps de la réaction considérable. Elle diminue de manière importante l'énergie d'activation donc favorise la formation du complexe activé.

V-2. Définitions:

- Un catalyseur est une substance, qui sans subir de transformations modifier la vitesse d'une réaction.
- En général un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction sans modifier l'état final.



D'un point de vue pratique le catalyseur est introduit en très faibles quantité car il réagit « indéfiniment » avec les réactifs.

- On parle de catalyse homogène quand le catalyseur, les réactifs et les produits ne forment qu'une seule phase.

V-3: Le mécanisme de catalyse:

Il y a deux façons d'accélérer une réaction :

- augmenter l'énergie des molécules (en chauffant, par exemple)
- abaisser l'énergie d'activation

C'est de cette seconde façon qu'intervient un catalyseur. En réalité, toutefois, le catalyseur ne réduit pas l'énergie d'activation d'une réaction, mais remplace cette dernière par une autre réaction, ayant le même état initial et le même état final, mais dont l'énergie d'activation est plus faible.

Pour une valeur donnée des concentrations et de la température, cette autre réaction est donc plus rapide, puisque, pour elle, la proportion des molécules possédant l'énergie suffisante pour réagir est plus grande.

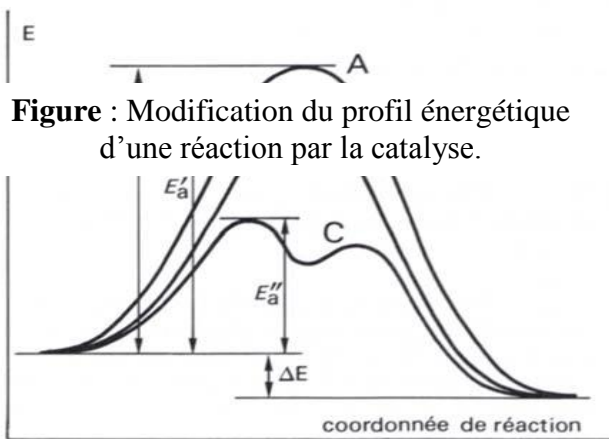


Figure : Modification du profil énergétique d'une réaction par la catalyse.

A : une réaction non catalysée.

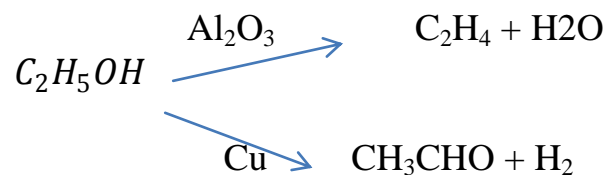
B: stabilisation du complexe activé, sans modification du nombre d'étapes.

C: formation transitoire d'un intermédiaire (réaction élémentaire transformée en réaction complexe).

V-4. Propriétés des catalyseurs:

V-4.1: Sélectivité:

Un catalyseur peut orienter (ou favoriser) des réactions. Ainsi à 400°C, l'alcool C_2H_5OH conduit à deux produits différents selon le catalyseur: il y a un effet d'orientation.



V-4.2. Spécificité:

- Un type de catalyseur est spécifique d'une réaction. Ainsi, parmi les catalyseurs d'hydrogénation de doubles ou triples liaisons:
- Des catalyseurs en (Pd) sont spécifiques de l'hydrogénation $C \equiv C \text{ en } C = C$.
- Des catalyseurs en (Pt) ou (Ni) sont spécifiques de l'hydrogénation $C \equiv C$ ou $C = C \text{ en } C - C$.

V-5. Types de catalyse:

V-5.1. Catalyse homogène:

Ce type se rencontre en phase liquide, bien qu'il existe des exemples, certes moins nombreux en phase gazeuse. La constante globale de la réaction peut être exprimé par:

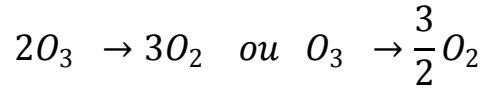
$$K = K_0 + K_C [cat]^\alpha$$

K_0 et K_C sont les constantes de vitesse sans et avec le catalyseur α est l'ordre partiel par rapport au catalyseur.

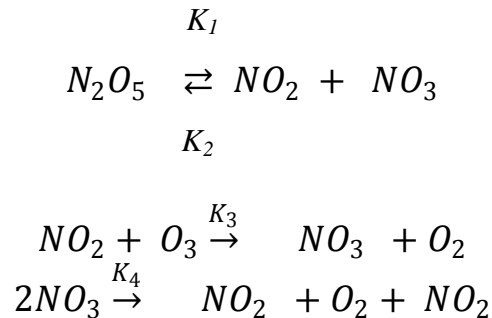
Généralement $K_0 \ll K_c$ d'où $K = K_C [cat]^\alpha$

V-5.1. 1: En phase gazeuse:

Décomposition de l'ozone O_3 catalysé par N_2O_5



Le mécanisme réactionnel proposé est :



En appliquant l'AEQS sur les IR (NO_2, NO_3) on trouve :

$$\begin{aligned} V_{R\alpha} &= \frac{-d[O_3]}{dt} = K [N_2O_5]^{2/3} [O_3]^{2/3} \\ V_{R\alpha} &= \frac{-d[O_3]}{dt} = K_3 [NO_2] [O_3] \end{aligned}$$

En appliquant l'AEQS sur les IR (NO_2, NO_3) on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_2]}{dt} &= K_1 [N_2O_5] - K_2 [NO_2] [NO_3] - K_3 [NO_2] [O_3] + 2K_4 [NO_3]^2 \\ &= 0 \dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_3]}{dt} &= K_1 [N_2O_5] - K_2 [NO_2] [NO_3] + K_3 [NO_2] [O_3] - 2K_4 [NO_3]^2 \\ &= 0 \dots (2) \end{aligned}$$

$$(1) = (2) \Rightarrow [NO_3]^2 = \frac{K_3}{2K_4} [NO_2] [O_3] \dots (3)$$

On remplace (3) dans (2), on trouve :

$$\begin{aligned} K_1 [N_2O_5] - K_2 \sqrt{\frac{K_3}{2K_4}} [NO_2] [NO_2]^{\frac{1}{2}} [O_3] + K_3 [NO_2] [O_3] - \frac{2K_4 K_3}{2K_4} [NO_2] [O_3] \\ = 0 \\ \Rightarrow K_1 [N_2O_5] = K_2 \sqrt{\frac{K_3}{2K_4}} [NO_2]^{\frac{3}{2}} [O_3]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [NO_2] = \frac{K_1[N_2O_5]}{K_2\sqrt{\frac{K_3}{2K_4}}[O_3]^{1/2}} \Rightarrow [NO_2] = \left[\frac{K_1[N_2O_5]}{K_2\sqrt{\frac{K_3}{2K_4}}[O_3]^{1/2}} \right]^{2/3}$$

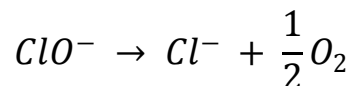
La vitesse de la réaction est égale:

$$V = \left[\frac{2K_1^2 K_3^2 K_4}{K_2^2} \right]^{1/3} \cdot [N_2O_5]^{2/3} \cdot [O_3]^{2/3}$$

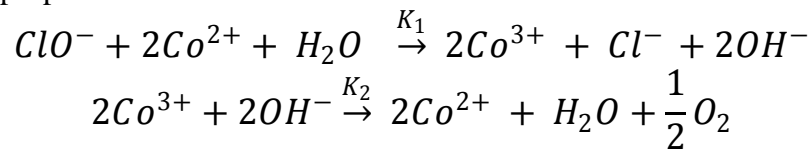
V-5.1. 2. En phase liquide :

✓ Catalyse d'oxydo-réduction:

Décomposition de l'ion hypochlorite en ion chlorure Cl^- et oxygène O_2 catalysé par les ions cobalt (II).



Le mécanisme proposé est :



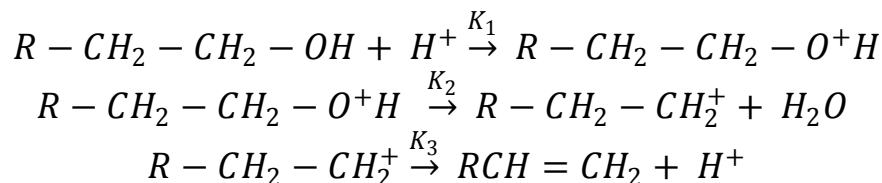
✓ Catalyse acido-basique:

Ce type de catalyse fait intervenir le transfert d'ion H^+ . Le catalyseur est donc un composé présentant des propriétés acido-basique.

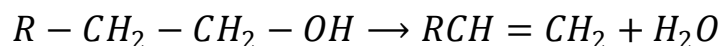
On peut citer l'hydrolyse des esters, l'estérification, la déshydratation des alcools.

Par exemple: la déshydratation des alcools

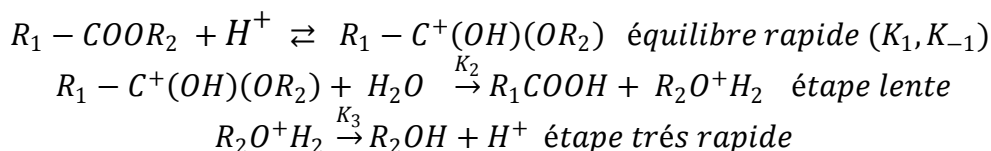
Donc on a :



La réaction bilan est :



- Hydrolyse des esters:

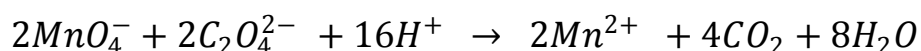


Le système d'équation montre que le catalyseur est régénéré

V.5.2: Autocatalyse :

Une réaction est autocatalysée lorsqu'un des produits de la réaction intervient dans l'équation de vitesse.

Exemple : l'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium.

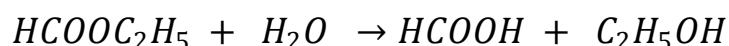


La décoloration du permanganate lente au début de la réaction devient plus rapide par la suite.

L'étude cinétique montre que la vitesse de la réaction est de la forme:

$$V = K \cdot [C_2O_4^{2-}] \cdot [Mn^{2+}] \text{ Donc } Mn^{2+} \text{ autocatalyse la réaction.}$$

Un autre exemple, est l'hydrolyse des esters autocatalysé par l'acide faible libéré au cours de la réaction.



$$V = K \cdot [ester] \cdot [HCOOH]$$

V.5.3: catalyse hétérogène :

Le catalyseur est solide, les produits et les réactifs sont en phase liquide ou en phase gazeuse. La réaction se produit à la surface du catalyseur. Plus la surface est grande plus le rendement est grand.

Sur le plan industriel, la catalyse hétérogène a pris lors des dernières décennies un ressort considérable, c'est pourquoi les recherches effectuées dans ce domaine sont considérables.

V.5.3.1. Mécanisme de la catalyse hétérogène:

Les étapes importantes intervenant dans le mécanisme sont:

- La diffusion des réactifs de la phase homogène vers la surface du catalyseur.
- L'adsorption des réactifs à la surface.
- La réaction chimique entre les différentes espèces adsorbées à la surface du catalyseur: souvent l'étape la plus lente et déterminante de la vitesse de réaction.

- La désorption des produits formés à la surface du catalyseur.
- La diffusion des produits formés loin de la surface.

1-