

Transformation de la matière : évolution temporelle d'un système chimique (cinétique chimique) – Chapitre 2 : Modélisation microscopique, mécanismes réactionnels

I. Notion de mécanisme réactionnel et d'actes élémentaires

1. Définitions
2. Propriétés d'un acte élémentaire : molécularité et loi de Van't Hoff
3. Description microscopique d'un acte élémentaire : aspects énergétiques

II. Simulation de réactions complexes

1. Vitesse de formation d'une espèce définie à partir des vitesses spécifiques des différents actes élémentaires
2. Réactions opposés – Simulation par la méthode d'Euler – Lien entre cinétique et thermodynamique
3. Réactions consécutives
4. Approximations courantes lors de l'étude d'un mécanisme

III. Établissement d'un mécanisme réactionnel

1. Démarche générale
2. Exemple de l'étude d'une réaction par stades

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, actes élémentaires, intermédiaires réactionnels.	Retrouver l'équation de la réaction modélisant la transformation à partir d'un mécanisme réactionnel par stades.
Molécularité d'un acte élémentaire et loi de Van't Hoff.	Écrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire.
Profil réactionnel.	Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé sur un profil réactionnel
Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.	Exprimer en termes de concentrations l'égalité des vitesses à l'équilibre dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.
Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires successifs. Notion d'étape cinétiquement déterminante.	Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, tracer l'évolution des concentrations par résolution numérique de l'équation différentielle
Traitement cinétique d'un mécanisme : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation du pré-équilibre rapide, approximation de l'état quasi-stationnaire.	Reconnaître, à partir d'informations fournies, les conditions d'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, de l'approximation du pré-équilibre rapide et de l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Établir une loi de vitesse à partir d'un mécanisme réactionnel et la confronter à la loi de vitesse obtenue expérimentalement.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre**Savoirs**

Définitions : actes élémentaires, molécularité, intermédiaire réactionnel, mécanisme par stade, mécanisme en chaîne.

Propriétés et ordre d'un acte élémentaire (loi de Van't Hoff).

Notions de chemin réactionnel, coordonnée de réaction, état de transition et caractéristiques.

Lien entre cinétique et thermodynamique dans le cas d'un équilibre.

Approximations : AEQS, AECD, prééquilibre rapide.

Savoir-faire

Savoir exprimer la vitesse de formation d'une espèce en fonction des vitesses spécifiques des actes élémentaires.

Trouver la loi cinétique à partir d'un mécanisme en utilisant les diverses approximations.

Extraits de rapports de jury du concours AGRO-VETO

- En cinétique chimique, les candidats ne se sont pas assez souvent posé la question de savoir si une réaction était un acte élémentaire ou s'il fallait en étudier le mécanisme. Le réflexe était de considérer le coefficient stœchiométrique de l'espèce comme l'ordre partiel.
- La définition d'acte élémentaire est très souvent incomplète.
- Le lien entre les constantes cinétiques et la constante d'équilibre d'un acte élémentaire renversible a été généralement bien déterminé.
- Les conditions d'application de l'AEQS sont généralement bien comprises par les candidats. L'application de l'AEQS est généralement bien menée mais les candidats abandonnent trop vite les calculs.

Introduction

Nous nous sommes pour l'instant limités à une description macroscopique de la cinétique des transformations chimiques. Mais une loi cinétique traduit des rencontres à l'échelle moléculaire. Prenons l'exemple de deux réactions différentes qui possèdent une équation bilan similaire mais une loi cinétique expérimentale différente :

Équation de réaction	Loi cinétique expérimentale
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$	Ordre global 2 : $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$	Sans ordre : $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k'[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

Ainsi, une équation de réaction associée à une transformation chimique ne traduit pas la réalité microscopique de la transformation. Elle ne permet que de traduire le principe de la conservation de la matière au cours de la réaction. En revanche, grâce à la loi cinétique, on peut modéliser la réalité microscopique par un mécanisme réactionnel.

I. Notion de mécanisme réactionnel et d'actes élémentaires

1. Définitions

a. Acte élémentaire, mécanisme réactionnel, intermédiaires réactionnels

L'équation d'une transformation chimique, en général, ne représente pas le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire. Exemple : $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{Mn}^{2+} + 14 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2$

On n'imagine bien que la rencontre simultanée de 13 ions et molécules est infiniment peu probable !

Acte élémentaire :

On appelle acte élémentaire une réaction chimique se déroulant au niveau moléculaire en une seule étape (sans formation d'espèces chimiques intermédiaires)

Mécanisme réactionnel :

Une réaction dite complexe, se décompose en plusieurs actes élémentaires. La succession d'actes élémentaires dont la superposition conduit à la transformation macroscopique est appelée mécanisme réactionnel.

Ainsi, au cours de la transformation des espèces chimiques intermédiaires sont formées puis consommées.

Intermédiaires réactionnels :

Les intermédiaires sont des espèces qui ne figurent ni parmi les réactifs, ni parmi les produits d'une réaction, mais sont présent dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction. Ils sont formés de manière intermédiaire puis consommés.

Ce sont généralement des espèces peu stables qui possèdent un faible temps de vie mais que l'on peut détecter voire isoler dans certain cas. Ce sont en général des espèces ioniques ou radicalaires, ils apparaissent souvent à la suite de rupture d'une liaison chimiques :

- Rupture homolytique (symétrique) : on forme des radicaux



- Rupture hétérolytique (dissymétrique) : on forme des ions



Il existe deux types de mécanisme : le mécanisme par stades adapté aux intermédiaires ioniques et le mécanisme en chaîne adapté aux intermédiaires radicalaires (programme de 2^{ème} année). Certains mécanismes peuvent faire apparaître des espèces particulières appelées catalyseurs (prochain chapitre).

Attention à ne pas confondre intermédiaires réactionnels et catalyseur : un catalyseur est consommé au cours de la réaction puis est régénéré.

b. Mécanisme par stades**Mécanisme par stades**

Le passage des réactifs aux produits a lieu grâce à une succession d'actes élémentaires, se déroulant toujours dans le même ordre. Chaque intermédiaire est formé par un acte élémentaire et consommé dans un acte ultérieur. Il n'est jamais reformé.

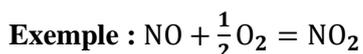
L'équation de la réaction s'obtient bien en effectuant une combinaison linéaire de tous les actes élémentaires de manière à éliminer les intermédiaires, sans tenir compte de leur renversabilité.

Exemple : mécanisme d'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle en milieu basique

Équation de réaction :

2. Propriétés d'un acte élémentaire : molécularité et loi de Van't Hoff**a. Un acte élémentaire représente la réalité microscopique****Molécularité d'un acte élémentaire :****Nombres stœchiométriques d'un acte élémentaire :**

Les nombres stœchiométriques d'une équation de réaction globale servent juste à traduire la conservation de la matière et sont donc définis à un facteur multiplicatif près, mais ce n'est pas le cas des nombres stœchiométriques des actes élémentaires.



Cette équation ne peut pas être un acte élémentaire : on ne peut pas considérer qu'une demi-molécule de dioxygène rencontre une molécule de monoxyde d'azote.

b. Ordres partiels dans le cadre d'un acte élémentaire : loi de Van't Hoff

La vitesse d'un acte élémentaire est proportionnelle à la fréquence des chocs efficaces entre les molécules qui elle-même est proportionnelle à la concentration des molécules qui se rencontrent.

Exemples d'actes élémentaires et lois d'ordre associées :

Acte élémentaire	Loi d'ordre
$\text{Cl}_2 + \text{H} \rightarrow \text{Cl} + \text{ClH}$	$v = k[\text{Cl}_2][\text{H}]$
$2 \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$	$v = k'[\text{Br}][\text{Br}] = k'[\text{Br}]^2$

Propriété de la loi d'ordre d'un acte élémentaire : loi de Van't Hoff**Ex. d'application 1**

3. Description microscopique d'un acte élémentaire : aspects énergétiques

a. Énergie potentielle d'interaction entre deux atomes (courbe de Lennard-Jones)

Les atomes interagissent à distance et on peut définir leur énergie potentielle d'interaction. Le cas de l'interaction entre deux atomes nous a permis de définir la liaison covalente.

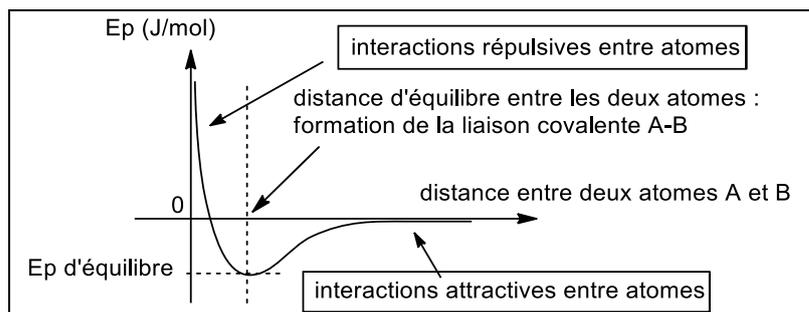
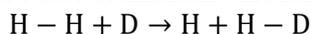


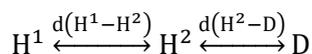
Figure 1 : courbe de Lennard-Jones

b. Énergie potentielle d'interaction entre trois atomes : surface d'énergie potentielle

Lors d'un acte élémentaire, on rompt des liaisons et/ou on en forme. On va donc étudier les variations d'énergie potentielle d'un système constitué de trois entités. Le système choisi aura pour seul intérêt de comprendre les contraintes énergétiques mises en jeu au cours d'un acte élémentaire. Voici l'acte élémentaire modèle :



L'énergie du système dépend de la position relative des différents atomes, donc de six coordonnées ! Ce qui est bien entendu impossible à représenter. Nous allons donc simplifier le système en prenant l'exemple d'une collision frontale. Ainsi l'énergie potentielle ne dépendra plus que de deux paramètres :



Des études de mécanique quantique permettent de calculer la valeur de l'énergie potentielle molaire du système en fonction des deux paramètres ($d(\text{HH})$ et $d(\text{HD})$). On obtient une surface représentée figure 2.

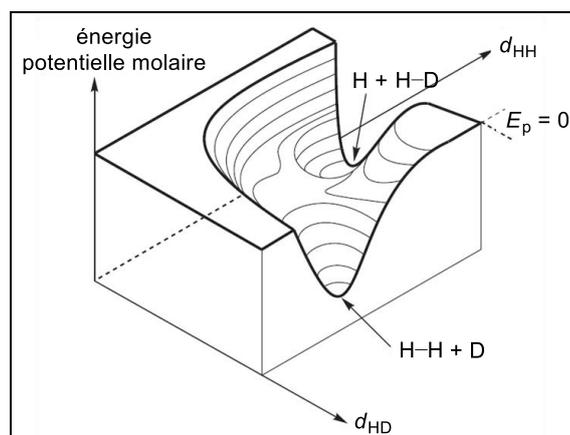


Figure 2 : Énergie potentielle molaire du système H, H, D – Surface d'énergie potentielle molaire

Analyse :

La représentation de surfaces et leur manipulation ne sont pas très commodes. Ainsi on peut utiliser une représentation plane à l'aide des courbes de niveau (utilisant le même principe que celui employé pour les cartes de géographie) : une ligne représente les couples de valeurs ($d(\text{HH})$; $d(\text{HD})$) qui confèrent au système la même valeur d'énergie potentielle molaire. Les zones où les courbes de niveau sont très proches les unes des autres sont celles où l'énergie potentielle molaire varie le plus (zones de relief escarpé).

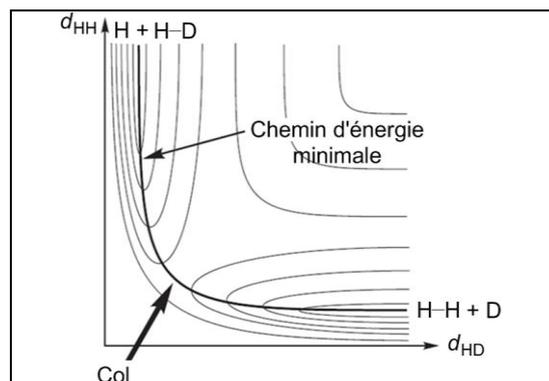
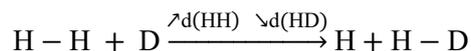


Figure 3 : Courbes de niveaux

c. Chemin réactionnel et coordonnée de réaction

L'acte élémentaire consiste à passer de l'état d'équilibre $\text{H} - \text{H} + \text{D}$ à l'état d'équilibre $\text{H} + \text{H} - \text{D}$:



On doit donc passer d'un minimum d'énergie à un autre (« d'une vallée à une autre »), en franchissant une barrière d'énergie potentielle au cours de l'acte élémentaire (« pas de tunnel possible »). Il existe une multitude de chemins possibles, celui qui sera emprunter est appelé le chemin réactionnel.

Définition : chemin réactionnel

Il est ensuite plus simple de travailler en deux dimensions, on ne s'intéressera plus donc qu'au seul chemin réactionnel. On va pouvoir ainsi tracer une courbe représentant l'énergie potentielle molaire du système au cours de l'acte élémentaire suivant le chemin réactionnel : on trace l'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée appelée **coordonnée de réaction**.

Définition : coordonnée de réaction

d. État de transition et énergie d'activation

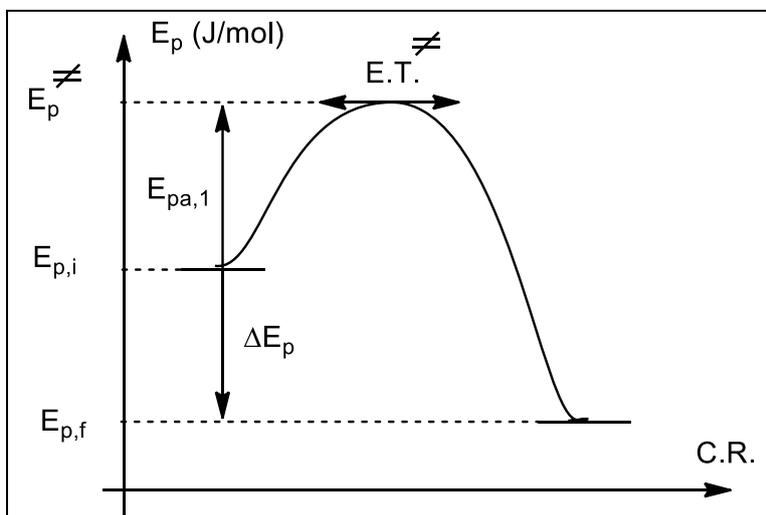


Figure 4 : Énergie potentielle molaire en fonction de la coordonnée de réaction

Définition : état de transition (ou complexe activé)

Il a une durée de vie infiniment petite (de l'ordre de 10^{-13} s) : on ne peut pas l'isoler.

Il n'apparaît pas dans le mécanisme : il ne faut donc pas le confondre avec un intermédiaire réactionnel.

Aspect cinétique : énergie potentielle molaire d'activation

La différence d'énergie potentielle molaire entre l'état de transition et l'état initial représente l'énergie potentielle molaire d'activation :

Aspect thermodynamique : énergie potentielle molaire de réaction

énergie potentielle molaire de réaction :

Réactions exothermiques :

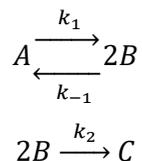
Réactions endothermiques :

e. Principe de microréversibilité

II. Simulation de réactions complexes

1. Vitesse de formation d'une espèce définie à partir des vitesses des différents actes élémentaires

Prenons l'exemple du mécanisme suivant :



Cherchons à exprimer la vitesse de formation de chaque espèce (réactif, intermédiaire réactionnel et produit) en fonction des vitesses spécifiques de chaque acte élémentaire. On rappelle la définition de la vitesse de formation d'une espèce B_i :

$$v_{f,i} = \frac{d[B_i]}{dt}$$

Si la réaction (1) avait lieu seule on aurait :

Si la réaction (-1) avait lieu seule on aurait :

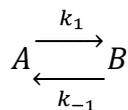
Si la réaction (2) avait lieu seule on aurait :

Mais les trois actes élémentaires n'ont pas lieu indépendamment les uns des autres. La vitesse de formation de chaque espèce doit obligatoirement dépendre de chaque acte élémentaire dans lequel elle apparaît. On doit donc sommer les différentes expressions trouvées pour chaque espèce :

Généralisation : on peut généraliser à l'aide de la formule suivante :

2. Réactions opposées – Simulation par la méthode d'Euler – Lien entre cinétique et thermodynamique**a. Détermination de l'évolution des concentrations de toutes les espèces au cours du temps**

Étudions le cas de réactions opposées toutes deux d'ordre 1 :



À $t = 0$: $[A](0) = a_0$, $[B](0) = 0$

Mise en équations :

Résolution : on obtient un système de deux équations différentielles couplées. Pour les résoudre on peut effectuer un changement de variable en introduisant l'avancement de la réaction $A = B$:

b. Simulation

Pour $a_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $k_1 = 0,10 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 0,010 \text{ s}^{-1}$, on obtient les graphes ci-contre grâce à un programme python que nous détaillerons plus loin.

Lorsqu'un système est le siège de deux réactions opposées, on observe, quel que soit l'ordre des réactions, que les réactifs et les produits coexistent dans le milieu réactionnel, à la fin de la réaction. Le système est donc le siège d'un équilibre chimique et les concentrations des différentes espèces satisfont à la loi :

$$K^\circ = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$$

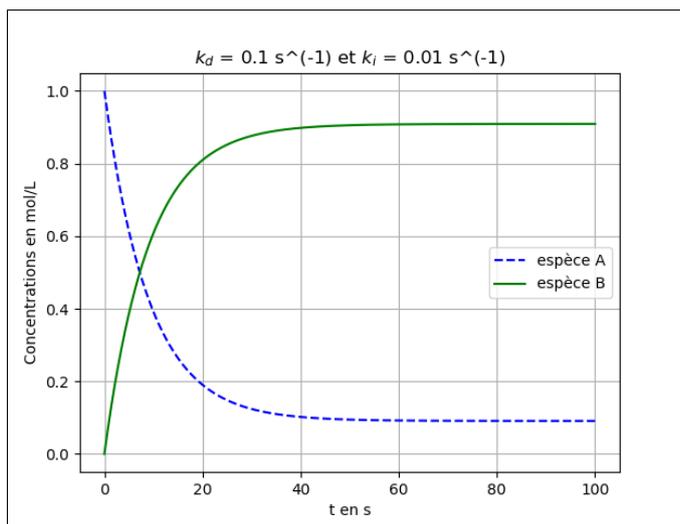


Figure 5 : Simulation dans le cas de réactions opposées d'ordre 1

Un équilibre chimique est un équilibre dynamique : le système est toujours le siège des deux réactions opposées, mais les espèces fournies par l'une sont consommées par l'autre de manière à ce que la composition du système ne varie pas au cours du temps :

c. Principe de l'algorithme d'Euler

Méthode de calcul de la dérivée :

Remarque : en TP nous avons dérivé des résultats expérimentaux en utilisant la formule $\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t_n} \approx \frac{[A]_{t_{n+1}} - [A]_{t_{n-1}}}{t_{n+1} - t_{n-1}}$, formule donnant des résultats plus précis lorsque Δt n'est pas très petit. La valeur limite de Δt est imposé par l'appareil de mesure, tandis que pour une simulation on peut le choisir (presque) aussi petit que l'on veut.

Principe de la simulation :

```
1 import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
3 from math import *

5 ### Conditions initiales

7 a = 1 # concentration a0 en mol/L
b = 0 # concentration b0 en mol/L
9

11 ### Paramètres de la méthode d'intégration

13 h = 0.1 # pas en s
duree = 100 # durée de l'expérience en s

15 ### Valeurs des constantes de vitesse

17 kd = 0.1 # sens direct, en s(-1)
ki = 0.01 # sens indirect, en s(-1)
19

21 ### Listes des valeurs calculées des dates et des concentrations

23 # Les listes sont initialisées avec les valeurs initiales des grandeurs
T = [0] # liste des dates t
A = [a] # liste des concentrations successives de A
25 B = [b] # liste des concentrations successives de B

27 ### Algorithme d'Euler sous forme d'une boucle while

29 nbpts = duree / h # nombre de points

31 i = 1 # initialisation du compteur

33 while i<=nbpts and A[-1] >= 0 and B[-1] >= 0 :
    T.append(i*h) # on ajoute la valeur i*h à la liste T
35    A.append(A[-1] - kd*A[-1]*h + ki*B[-1]*h) # on ajoute à la liste A, le nouveau
    terme calculé à partir de la dernière valeur de la liste en cours et de
37    l'équation différentielle
    B.append(B[-1] + kd*A[-1]*h - ki*B[-1]*h) # idem avec B
39    i=i+1

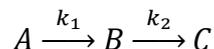
41 ### Tracé des courbes de concentrations en fonction du temps

43 plt.figure(1)
plt.plot(T, A, 'b--', label='espèce A')
45 plt.plot(T, B, 'g-', label='espèce B')
plt.xlabel('t en s')
47 plt.ylabel('Concentration en mol/L')
plt.title(f'$k_d$ = {kd} s(-1) et $k_i$ = {ki} s(-1)')
49 plt.legend()
plt.grid()
50 plt.show()
```

3. Réactions consécutives

a. Détermination de l'évolution des concentrations de toutes les espèces au cours du temps (pour information)

Étudions le cas de deux réactions consécutives toutes deux d'ordre 1 :



À $t = 0$: $[A](0) = a_0$, $[B](0) = b_0$

Mise en équation :

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 \quad ; \quad \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 \quad ; \quad \frac{d[C]}{dt} = v_2$$

Puisque toutes les réactions sont d'ordre 1, on obtient :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (1) \quad ; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (2) \quad ; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (3)$$

Résolution : la résolution est plus complexe car l'équation (2) fait apparaître un second membre non constant. Voici les solutions obtenues :

$$\begin{aligned} [A](t) &= a_0 \exp(-k_1 t) \\ [B](t) &= \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \\ [C](t) &= a_0 \left(1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right) \end{aligned}$$

On ne peut pas définir de constante de temps pour l'évolution des concentrations de $[B](t)$ et $[C](t)$.

b. Simulation

Pour $a_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $k_1 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 2k_1$, on obtient les graphes ci-contre grâce à un logiciel de simulation.

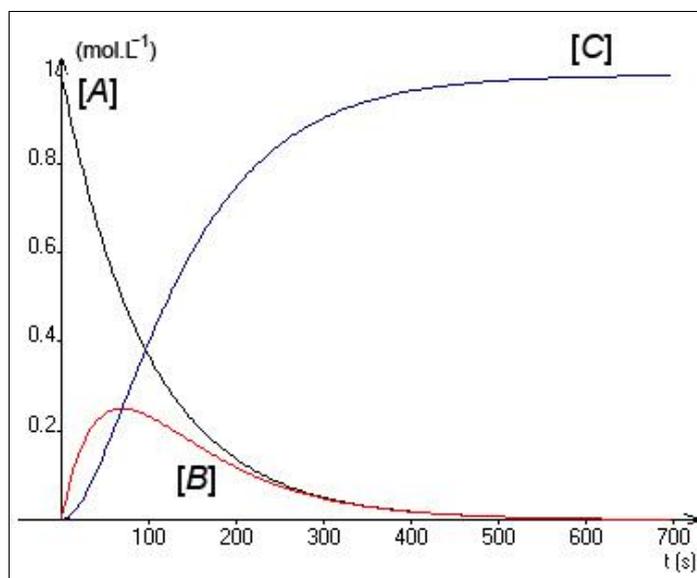


Figure 6 : simulation dans le cas de réactions consécutives d'ordre 1

c. Cas $k_1 \gg k_2$

➤ Étude qualitative à partir de l'allure des graphes :

pour $a_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $k_1 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = k_1/50$, on obtient les graphes suivants grâce à un logiciel de simulation, au début de l'évolution du système (figure 7) et au cours de l'évolution du système (figure 8).

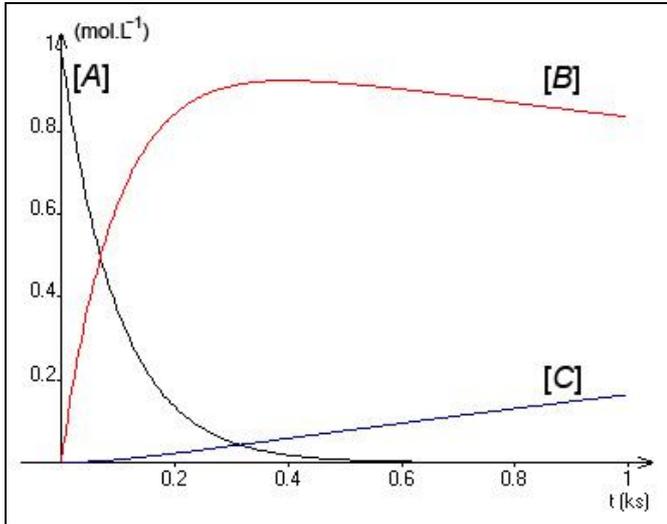


Figure 7 : Composition du mélange réactionnel au début de l'évolution du système

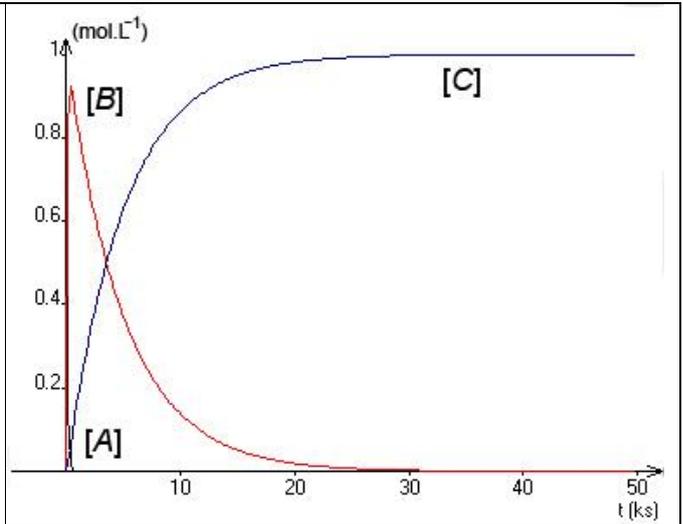


Figure 8 : Composition du mélange réactionnel au cours de l'évolution du système

Analyse :

➤ Étude quantitative à partir des expressions des concentrations :

Si $k_1 \gg k_2$, alors sauf pour $t \approx 0$: $\exp(-k_1 t) \ll \exp(-k_2 t)$

On a donc, sauf pour $t \approx 0$:

$$[B](t) \approx a_0 \exp(-k_2 t)$$

$$[C](t) \approx a_0 (1 - \exp(-k_2 t))$$

Ces deux concentrations varient de manière exponentielle avec une constante de temps imposée par la réaction 2, $\tau = \frac{1}{k_2}$

d. Cas $k_1 \ll k_2$ **➤ Étude qualitative à partir de l'allure des graphes :**

Pour $a_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $k_1 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 50 k_1$, on obtient les graphes suivants grâce à un logiciel de simulation, au cours de l'évolution du système (figure 9) et pour des temps proches de l'origine (figure 10).

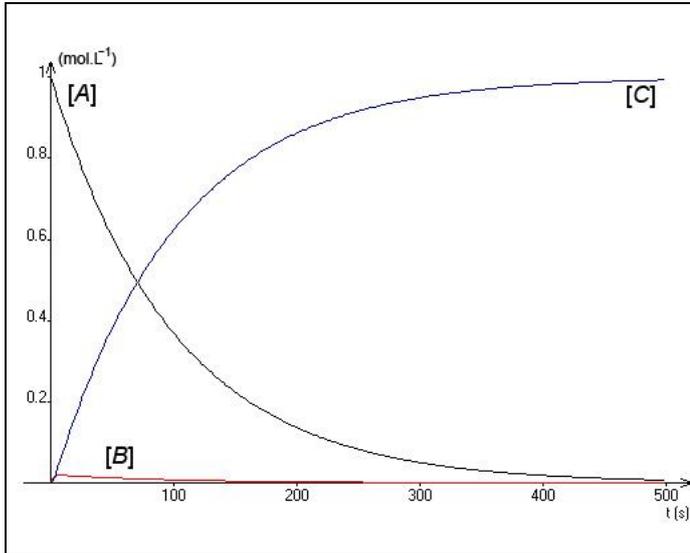


Figure 9 : Composition du mélange réactionnel au cours de l'évolution du système

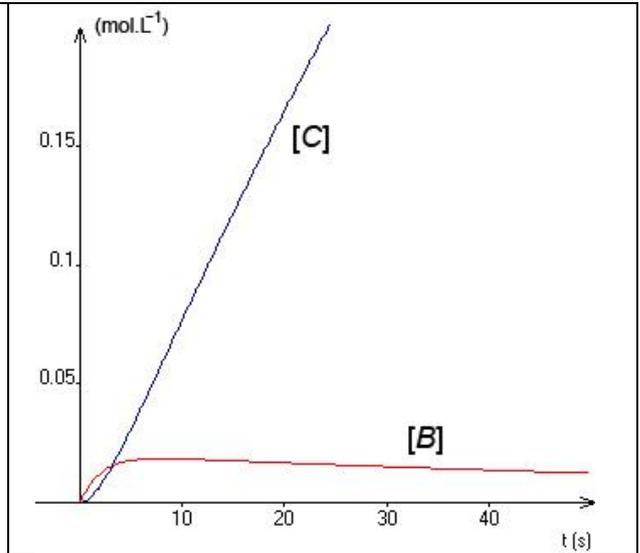


Figure 10 : Composition du mélange réactionnel au début de l'évolution du système

Analyse :**➤ Étude quantitative à partir des expressions des concentrations :**

Si $k_1 \ll k_2$, alors sauf pour $t \approx 0$:

$$\exp(-k_1 t) \gg \exp(-k_2 t)$$

On a donc, sauf pour $t \approx 0$:

$$[B](t) \approx \frac{k_1}{k_2} a_0 \exp(-k_1 t)$$

$$[C](t) \approx a_0 (1 - \exp(-k_1 t))$$

Ces deux concentrations varient de manière exponentielle avec une constante de temps imposée par la réaction 1, $\tau = \frac{1}{k_1}$

4. Approximations courantes lors de l'étude d'un mécanisme

a. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Dans les deux cas la vitesse de formation du produit C est déterminée par l'étape dont la constante de vitesse est la plus faible. C'est cette étape qui impose l'échelle de temps.

Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECd) :



- Les étapes qui suivent l'ECD ont une vitesse égale à celle de l'ECD : interdiction de dire qu'elles sont plus rapides ! On dit qu'elles sont plus faciles.
- Dans l'approximation on ne dit pas $k_{\text{ECD}} \gg k_{\text{autres AE}}$: on ne peut pas comparer les constantes spécifiques de vitesse si elles n'ont pas la même unité, on peut comparer les E_a par contre.

b. Approximation de l'état quasi-stationnaire (ou principe de Bodenstein)

Cette approximation s'applique dans le cas $k_1 \ll k_2$.

La constante de formation de B est beaucoup plus faible que sa constante de disparition. Donc la concentration de cet intermédiaire réactionnel reste très inférieure aux autres concentrations (sauf pour $t \approx 0$ et t_∞) et reste quasi-constante.

Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Soit un intermédiaire réactionnel IR formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions. Si l'une de ces réactions est beaucoup plus facile que la réaction de formation de I alors après une période d'induction :

$d[IR]/dt$ est négligeable devant les vitesses de formation des produits et les vitesses de disparition des réactifs.

$[IR]$ est dit dans un état quasi stationnaire et cela se traduit mathématiquement par :

Remarque : ne jamais dire que la vitesse de formation ou de disparition de IR est nulle ! Si elle l'était il n'y aurait pas de réaction.

Ni dire que $[IR] \approx 0$ pour la même raison.

c. Approximation du pré-équilibre rapide

Cette approximation pourra s'utiliser quand un équilibre précède des actes élémentaires successifs et si cet équilibre a le temps de s'établir : donc s'il est « rapide ».

Approximation du pré-équilibre rapide :

Si une étape est renversable et que les vitesses des étapes dans le sens direct et indirect sont très grandes devant les vitesses des autres étapes, on pourra considérer que l'équilibre thermodynamique pour cette étape est atteint à chaque instant. Par conséquent on pourra écrire :

- que les vitesses dans les sens direct et indirect sont égales :
- que les concentrations des espèces intervenant dans cet équilibre vérifient à chaque instant la loi de Guldberg et Waage associée à cette étape :

Selon les données de l'énoncé (constantes de vitesses ou constante d'équilibre) vous utiliserez l'une ou l'autre des conditions

L'intermédiaire de réaction formé par l'étape à l'équilibre s'accumule dans le milieu, on ne peut pas lui appliquer l'AEQS.



Ex. d'application 2

III. Établissement d'un mécanisme réactionnel

1. Méthode

Première étape : étude expérimentale

- Analyse du mélange en fin de réaction (produits majoritaires, produits secondaires, ...)
- Analyse en temps réel : identification des intermédiaires réactionnels
- Détermination de la loi de vitesse expérimentale

Deuxième étape : modélisation par un mécanisme

Troisième étape : la loi cinétique trouvée par l'étude du mécanisme doit être la même que la loi expérimentale

2. Exemple de l'étude d'une réaction par stades

Nous allons étudier l'exemple de l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle, dont nous avons déterminé la loi cinétique expérimentale en TP.

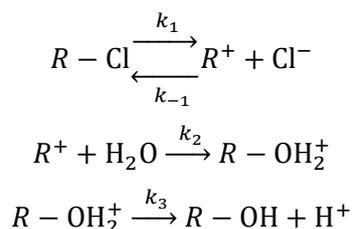
Données :

Équation de réaction : $R - Cl + H_2O \rightarrow R - OH + Cl^- + H^+$

Bilan énergétique : la réaction est exothermique

Loi cinétique expérimentale : $v = k[RCl]$

Mécanisme proposé : on propose le mécanisme simplifié suivant :



Votre objectif est de vérifier que moyennement quelques hypothèses, le mécanisme permet d'obtenir la loi cinétique expérimentale.