

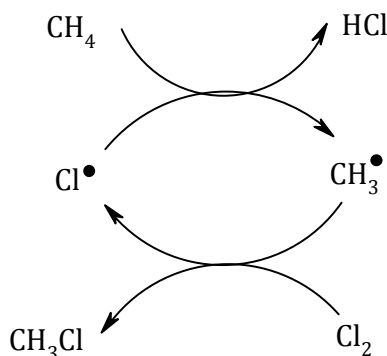
Corrigé exercice 13

MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE FERMÉE

I) Halogénéation du méthane

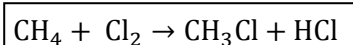
1) On reconnaît les étapes d'une réaction en chaîne :

- (1) initiation (des radicaux Cl^\bullet sont créés à partir de molécules stables Cl_2)
(2) et (3) étapes de propagation, puisque Cl^\bullet et CH_3^\bullet sont tour à tour consommés et régénérés, selon le maillon :

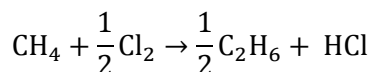


- (4) terminaison, par recombinaison de deux radicaux CH_3^\bullet en une molécule stable d'éthane

On tire du maillon de chaîne le bilan principal :



Bilan mineur : rend compte de la formation d'éthane en petite quantité :



- 2) L'étape (4) ne nécessite pas de partenaire de choc, car l'énergie peut se dissiper sous forme d'énergie de vibration dans les liaisons CH.

3) On ne précise pas à partir de quel réactif ou produit définir la vitesse de la réaction (bilan principal). En général, on s'intéresse à la formation des produits, on peut donc définir la vitesse selon $v = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt}$ ou bien $v = \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$ (notons que ces deux dérivées ne sont égales que dans des conditions bien particulières : concentration stationnaire des intermédiaires, absence d'autre réaction faisant intervenir CH_3Cl et HCl , or ici il y a le bilan mineur...).

Selon la définition retenue, on exprime :

$$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = v_3$$

... ou bien :

$$v = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = v_2$$

On a donc besoin, pour exprimer ces vitesses, des concentrations des intermédiaires réactionnels radicalaires.

On écrit donc leurs dérivées temporelles :

$$\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4$$

On postule alors que puisqu'il s'agit de radicaux libres, ils sont très réactifs et on peut leur appliquer l'AEQS : à partir d'un temps d'induction, leurs vitesses de formation et de disparition sont quasiment égales, ce qui conduit au système :

$$\begin{cases} 2v_1 + v_3 \approx v_2 \\ v_2 \approx v_3 + 2v_4 \end{cases}$$

... qui permet de trouver immédiatement (somme des équations) :

$$v_1 \approx v_4$$

Cette dernière relation permet d'écrire :

$$k_1 [\text{Cl}_2][\text{M}] = k_4 [\text{CH}_3^\bullet]^2$$

On peut donc exprimer la concentration de l'intermédiaire CH_3^\bullet :

$$[\text{CH}_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{Cl}_2][\text{M}]}$$

Conclusions :

- si on a défini la vitesse par $v = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = v_3$, alors la réponse est immédiate :

$$v = k_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{Cl}_2] = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{M}] \cdot [\text{Cl}_2]^2}$$

La réaction admet un ordre $\frac{3}{2}$ par rapport au dichlore (et $\frac{1}{2}$ par rapport à l'ensemble de molécules M capables de réaliser l'initiation par choc sur Cl_2).

- si on a défini la vitesse par $v = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = v_2$, alors d'après l'AEQS, $v = v_3 + 2v_1$.

On retrouve donc la même vitesse v_3 que précédemment (vitesse d'une étape de propagation), mais il faut ajouter $2v_1 = 2v_4 = 2k_1[\text{Cl}_2][\text{M}]$. Ceci vient du fait que HCl est également produit par le bilan mineur.

Dans l'**approximation des chaînes longues**, on suppose que la vitesse de propagation est beaucoup plus importante que la vitesse d'initiation (on parcourt le maillon un très grand nombre de fois par radical initié), d'où $v_3 \gg 2v_1$.

Dans ce cas, on retrouve $v \approx v_3$.

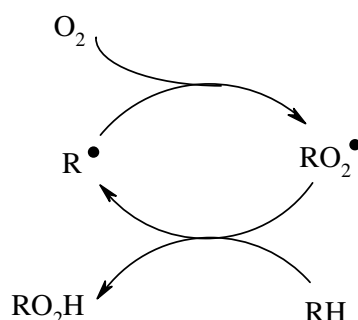
II) Première étape de la combustion d'un alcane

- 1) Le mécanisme proposé est celui d'une réaction en chaîne.

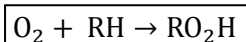
On reconnaît en effet les étapes :

- (i) initiation (formation de radicaux à partir de l'initiateur I)
- (0) et (1) étapes de transfert : on passe d'un radical à un autre, en séquence ouverte depuis l'initiation
- (2) et (3) étapes de propagation, puisque R^\bullet et RO_2^\bullet y sont tour à tour consommés et régénérés (voir maillon ci-après)
- (t) terminaison (recombinaison de deux radicaux pour former des « parasites », c'est-à-dire des produits mineurs mais stables)

Maillon de chaîne :



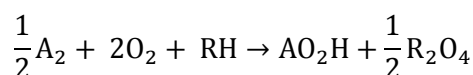
On en tire le **bilan principal** :



Pour écrire le bilan mineur, on notera R₂O₄ les produits parasites, même s'ils se décomposent probablement immédiatement en plusieurs autres...

On notera également A₂ l'initiateur I.

Bilan mineur :



2) Résolution du mécanisme :

La vitesse recherchée est :

$$v = \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = v_3$$

L'expression de v_3 fait intervenir la concentration de RO₂•, il faut donc exprimer la concentration de cet intermédiaire réactionnel. Étant donné que tous les intermédiaires réactionnels sont des radicaux libres, on peut supposer a priori qu'ils sont très réactifs et leur appliquer l'**approximation de l'état quasi stationnaire** (AEQS).

$$\frac{d[\text{A}^\bullet]}{dt} = 2v_i - v_0 \xrightarrow{\text{AEQS}} 2v_i \approx v_0$$

$$\frac{d[\text{AO}_2^\bullet]}{dt} = v_0 - v_1 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_0 \approx v_1$$

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 + v_3 \approx v_2$$

$$\frac{d[\text{RO}_2^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_t \xrightarrow{\text{AEQS}} v_2 \approx v_3 + 2v_t$$

La somme de ces quatre égalités conduit immédiatement à $2v_i = 2v_t$, soit :

$$v_i = v_t$$

On peut maintenant développer cette dernière égalité pour obtenir :

$$k_i[\text{I}] = k_t[\text{RO}_2^\bullet]^2$$

... dont on tire :

$$[\text{RO}_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \times \sqrt{[\text{I}]}$$

Finalement :

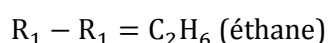
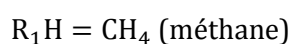
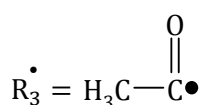
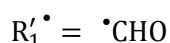
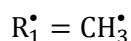
$$v = \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{RO}_2^\bullet][\text{RH}] = \boxed{k_3 \sqrt{\frac{k_i}{k_t}} \times \sqrt{[\text{I}]} \times [\text{RH}]}$$

On trouve bien l'expression demandée, avec :

$$\alpha = k_3 \sqrt{\frac{k_i}{k_t}}$$

III) Étude de la décomposition thermique de l'éthanal

1) Dans le cas de l'éthanal, les différentes espèces sont :



2) On reconnaît les différentes étapes d'un mécanisme en chaîne :

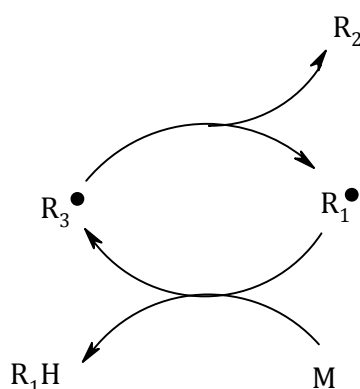
(1) initiation (formation de radicaux à partir de l'éthanal)

(2) et (3) étapes de transfert : on passe d'un radical à un autre, en séquence ouverte depuis l'initiation

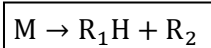
(4) et (5) étapes de propagation, puisque R_3^\bullet et R_1^\bullet y sont tour à tour consommés et régénérés (voir maillon ci-après)

(6) terminaison (recombinaison de deux radicaux pour former de l'éthane, produit mineur mais stable)

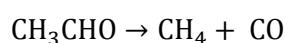
Maillon de chaîne :



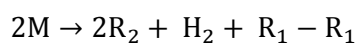
On en tire le **bilan principal** :



... c'est-à-dire avec l'éthanal :



Bilan mineur :



... c'est-à-dire :



3) La vitesse de disparition de l'éthanal est :

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = -(-v_1 - v_3 - v_5) = v_1 + v_3 + v_5$$

Le développement des vitesses fera apparaître la concentration de nombreux intermédiaires réactionnels. Il faut donc exprimer la concentration de ceux-ci. Comme ce sont des radicaux libres, donc très réactifs, on leur applique la méthode de l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS).

$$\frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = v_1 + v_4 - v_5 - 2v_6 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 + v_4 \approx v_5 + 2v_6$$

$$\frac{d[R_1'^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 \approx v_2$$

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_2 \approx v_3$$

$$\frac{d[R_3^\bullet]}{dt} = v_3 - v_4 + v_5 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_3 + v_5 \approx v_4$$

La somme de ces quatre égalités conduit immédiatement à $2v_1 = 2v_6$, soit :

$$v_1 = v_6$$

En développant, on obtient :

$$k_1 [M] = k_6 [R_1^\bullet]^2$$

... d'où :

$$[R_1^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [M]$$

Finalement :

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = v_1 + v_3 + v_5 = 2v_1 + v_5$$

D'où :

$$v = 2k_1 [M] + k_5 [R_1^\bullet] [M] = \boxed{2k_1 [M] + k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot [M]^{\frac{3}{2}}}$$

4) Le méthane n'est formé que par la réaction (5) qui est une étape de propagation :

$$v_{\text{CH}_4} = v_5$$

Le dihydrogène est formé lors de l'étape (3), qui est un transfert, mais on a montré grâce à l'AEQS précédemment que $v_{\text{H}_2} = v_3 = v_2 = v_1 = v_6$: c'est la vitesse d'initiation, très faible par rapport à celle de propagation.

Conséquences :

La longueur de chaîne $L = \frac{v_5}{v_1} \geq 100$: on est dans le cadre de l'approximation des chaînes longues.

Si on néglige v_1 (ou même $2v_1$) devant v_5 , alors :

$$v \approx k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot [M]^{\frac{3}{2}}$$

La réaction est d'ordre apparent $\alpha = \frac{3}{2}$.

La constante de vitesse est alors $k = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$.

En appliquant la loi d'Arrhenius à chaque constante de vitesse des étapes élémentaires du mécanisme,

on trouve :

$$k = \mathcal{A}_5 \sqrt{\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_6}} \times \exp\left(-\frac{E_{a5}}{RT} - \frac{E_{a1}}{RT} + \frac{E_{a6}}{RT}\right)$$

La constante de vitesse k suit donc la loi d'Arrhenius $k = \mathcal{A} \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ avec une énergie d'activation :

$$E_a = E_{a5} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a6}}{2} = 201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5) E_{a1} est l'énergie d'activation de la réaction (1). Comme il s'agit d'une simple rupture de liaison covalente, de molécularité 1, **il s'agit directement de l'énergie de la liaison covalente carbone-carbone dans l'éthanal.**

Les liaisons covalentes sont des liaisons très fortes. Ainsi, la valeur $318 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est une valeur beaucoup trop élevée pour qu'à température ambiante aucune liaison ne puisse être rompue. En revanche, en chauffant fortement, quelques molécules peuvent atteindre cette énergie cinétique et l'initiation peut avoir lieu.

On constate que les étapes de propagation, (4) et (5), ont des énergies d'activation beaucoup plus faibles que (1). C'est l'intérêt énergétique de la réaction en chaîne. Une fois qu'une initiation – difficile donc très lente – a eu lieu, **la réaction parcourt la séquence de propagation très rapidement**, un très grand nombre de fois : ceci permet de décomposer un très grand nombre de molécules d'éthanal à chaque fois qu'une initiation a eu lieu.

IV) Préparation de HBr

1) La réaction ne vérifie pas une loi de type $v = k [\text{H}_2]^\alpha [\text{Br}_2]^\beta$:

La réaction n'admet donc pas d'ordre courant.

Par contre, quand $t \rightarrow 0$ et s'il n'y a pas de produit au départ, alors $[\text{HBr}] \rightarrow 0$ donc $v \rightarrow k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}$.

La réaction admet donc un ordre initial $\frac{3}{2}$ (1 par rapport à H_2 et $\frac{1}{2}$ par rapport à Br_2).

2) Étapes de la réaction en chaîne :

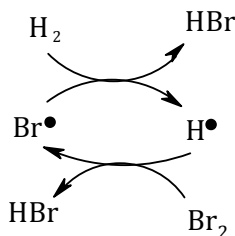
(1) initiation

(2) et (3) propagation

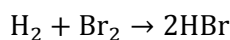
(4) est l'inverse de la réaction (2) ; elle provoque donc la redestruction du produit. Une telle étape est appelée **inhibition**

(5) terminaison

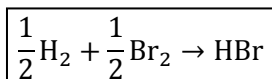
Maillon de chaîne :



Équation chimique :



Remarque : La vitesse de la réaction étant définie par l'énoncé par $v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$, le nombre stœchiométrique à choisir pour HBr est plutôt de $\nu_{\text{HBr}} = +1$. On préférera l'écriture :



3) L'énergie d'un photon dans une lumière monochromatique $\lambda = 470 \text{ nm}$ est donnée par la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 4,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

On multiplie par le nombre d'Avogadro pour exprimer l'énergie en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, unité plus usuelle :

$$E = 254 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On constate que cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule de dibrome. Par conséquent, l'absorption d'un photon par Br_2 peut provoquer sa dissociation. Ceci est impossible pour H_2 , puisqu'il faut fournir un minimum de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la dissocier.

L'initiation photochimique ne peut donc consister qu'en une rupture de Br_2 .

4) M est un **partenaire de choc**. Son rôle est d'évacuer une partie de l'énergie cinétique de la molécule Br_2 en formation. En l'absence de M, les deux atomes de brome qui se heurtent possèdent trop d'énergie cinétique pour pouvoir rester liés et la redissociation de Br_2 est immédiate.

5) Vitesse demandée :

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4$$

Afin de simplifier cette expression et de pouvoir exprimer les concentrations des intermédiaires réactionnels, on utilise la méthode de l'AEQS, appliquée aux intermédiaires **très réactifs** H^\bullet et Br^\bullet .

Équations différentielles :

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4$$

$$\frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5$$

L'application de l'AEQS conduit au système :

$$\begin{cases} v_2 \approx v_3 + v_4 \\ 2v_1 + v_3 + v_4 \approx v_2 + 2v_5 \end{cases}$$

... dont on tire immédiatement :

$$v_1 = v_5$$

On en déduit :

$$k_1 [\text{Br}_2] = k_5 [\text{Br}^\bullet]^2$$

...soit :

$$[\text{Br}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}$$

La vitesse demandée est :

$$v = v_2 + v_3 - v_4 = 2v_3 \text{ (simplifié par l'AEQS)}$$

$$v = 2v_3 = 2k_3 [\text{Br}_2] [\text{H}^\bullet]$$

On a donc besoin d'exprimer la concentration de H^\bullet .

On utilise pour cela : $v_2 = v_3 + v_4$, soit :

$$k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{H}_2] = (k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]) [\text{H}^\bullet]$$

Donc, en injectant l'expression de $[\text{Br}^\bullet]$ obtenue précédemment :

$$[H^{\bullet}] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2] [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]}$$

Il reste à remplacer dans $v = 2k_3 [Br_2] [H^{\bullet}]$ et à diviser haut et bas

$$v = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2] [H_2]}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$$

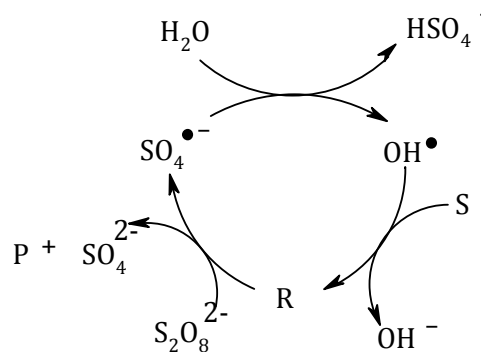
Le mécanisme est donc bien conforme à la loi de vitesse observée, avec :

$$k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \text{ et } k' = \frac{k_4}{k_3}$$

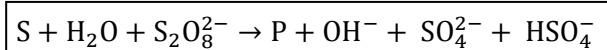
V) Oxydation par le peroxodisulfate

1) L'étape 1 est l'initiation et l'étape 5 la terminaison.

La boucle de propagation (maillon de chaîne) contient **trois étapes** (2 à 4) :



Équation chimique :



2) La vitesse demandée est la vitesse de disparition de $S_2O_8^{2-}$:

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = -(-v_1 - v_4) = v_1 + v_4$$

La vitesse v_4 nécessitera d'exprimer la concentration de l'intermédiaire radicalaire R.

On fait donc appel à l'AEQS pour **les trois intermédiaires radicalaires très réactifs** : $SO_4^{\bullet-}$, OH^{\bullet} et R :

Équations différentielles :

$$\frac{d[SO_4^{\bullet-}]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_4 - v_5$$

$$\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = v_2 - v_3$$

$$\frac{d[R]}{dt} = v_3 - v_4 - v_5$$

L'application de l'AEQS conduit au système :

$$\begin{cases} 2v_1 + v_4 \approx v_2 + v_5 \\ v_2 \approx v_3 \\ v_3 \approx v_4 + v_5 \end{cases}$$

La somme de ces trois équations permet de montrer :

$$v_1 = v_5$$

Mais la vitesse v_5 fait intervenir deux intermédiaires ; il faut donc une autre relation.

En appliquant $v_1 = v_5$ dans la première équation, on trouve :

$$v_1 + v_4 = v_2$$

On évitera d'utiliser v_3 pour ne pas faire apparaître OH^\bullet , on peut donc choisir de résoudre :

$$\begin{cases} v_1 = v_5 \\ v_1 + v_4 = v_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_1 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = k_5 [\text{SO}_4^{\bullet-}] [\text{R}] \\ (k_1 + k_4[\text{R}])[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = k_2 [\text{SO}_4^{\bullet-}] [\text{H}_2\text{O}] \end{cases}$$

On exprime :

$$[\text{SO}_4^{\bullet-}] = \frac{k_1 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{k_5 [\text{R}]}$$

... et on injecte dans la seconde équation :

$$(k_1 + k_4[\text{R}])[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{k_2 k_1 [\text{H}_2\text{O}] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{k_5 [\text{R}]}$$

... qui se simplifie en :

$$k_4 k_5 [\text{R}]^2 + k_1 k_5 [\text{R}] - k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}] = 0$$

On résout cette équation du second degré pour trouver :

$$[\text{R}] = \sqrt{\frac{k_1^2}{4k_4^2} + \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}]}{k_4 k_5}} - \frac{k_1}{2k_4}$$

Conclusion :

$$v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = v_1 + v_4 = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1^2}{4} + \frac{k_1 k_2 k_4 [\text{H}_2\text{O}]}{k_5}} - \frac{k_1}{2} \right) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

$$v = \left(\frac{k_1}{2} + \sqrt{\frac{k_1^2}{4} + \frac{k_1 k_2 k_4 [\text{H}_2\text{O}]}{k_5}} \right) [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

La réaction a lieu en solution aqueuse. La concentration de l'eau peut donc être considérée comme une constante. Dans ces conditions, la cinétique de disparition de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est bien d'ordre 1.