

Corrigé exercice 15

MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE FERMÉE (RÉACTIONS EN CHAÎNE)

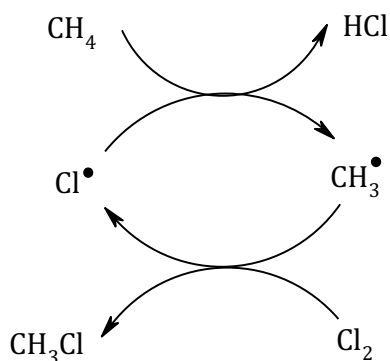
I) Halogénéation du méthane

Introduction/information :

Les mécanismes présentés dans cet exercice sont des mécanismes en chaîne, c'est-à-dire que des radicaux libres sont créés lors d'une étape d'initiation, puis ces radicaux participent à une « boucle de propagation », qui constituent des étapes faciles où ils sont régénérés sans qu'il soit nécessaire de passer par une nouvelle initiation.

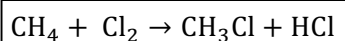
Ainsi, pour ce cas (I), les étapes sont :

- (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, ce que l'on peut schématiser ainsi :



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

On tire du maillon de chaîne l'équation de la réaction :



- 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. L'intervention d'un partenaire de choc n'est nécessaire que lors de la rencontre de deux **atomes** isolés, car il n'y a alors aucun autre moyen de dissiper l'énergie que de la transférer sous forme d'énergie cinétique à une troisième molécule.

Rappelons que sans cette dissipation d'énergie, la nouvelle liaison ne pourrait pas tenir, il y aurait redissociation immédiate. Il faut que le système reste dans la cuvette d'énergie potentielle de la courbe de Morse.

- On ne précise pas à partir de quel réactif ou produit définir la vitesse de la réaction. 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 formation mineure d'éthane, d'après l'étape 4...).

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'une durée 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 :

$$v = k_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{Cl}_2] = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{M}] \cdot [\text{Cl}_2]^3}$$

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 $2v_1 = 2v_4 = 2k_1 [\text{Cl}_2][\text{M}]$.

Remarque : 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

Introduction/information :

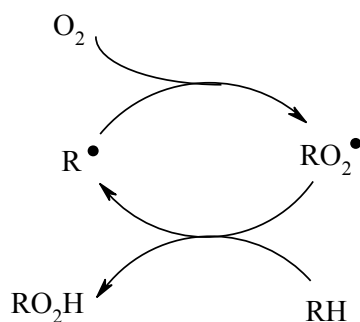
Le mécanisme proposé est celui d'une réaction en chaîne.

On reconnaît en effet les étapes :

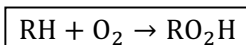
- (i) initiation (formation de radicaux à partir de l'initiateur I)
- (0) et (1) étapes de transfert : on passe d'un radical à un autre, en séquence ouverte depuis l'initiation
- (2) et (3) étapes de propagation, puisque R^\bullet et RO_2^\bullet y sont tour à tour consommés et régénérés (voir maillon 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 l'équation de la réaction :



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 RO_2^\bullet , 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 :

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

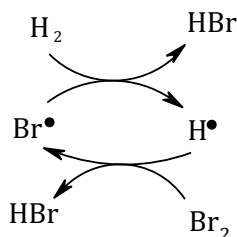
III) Préparation de HBr

Introduction/information :

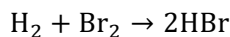
Les étapes de la réaction en chaîne sont :

- (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

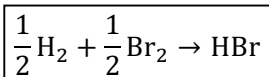
Maillon de chaîne :



Équation de la réaction :



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 doit donc utiliser ici l'écriture :



- 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) 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 .

- 3) 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.

- 4) 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 :

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

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

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 :

$$k_1 [Br_2] = k_5 [Br^\bullet]^2$$

...soit :

$$[Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]$$

La vitesse demandée est :

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

$$v = 2v_3 = 2k_3 [Br_2] [H^\bullet]$$

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

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

$$k_2 [Br^\bullet] [H_2] = (k_3 [Br_2] + k_4 [HBr])[H^\bullet]$$

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

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

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

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

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