

■ Mécanismes réactionnels

Ex-CC3.1 Recombinaison

Un mélange gazeux de diiode et d'argon est irradié par un éclair laser (1 ns). Les molécules de I_2 sont pratiquement toutes dissociées et on étudie la recombinaison des atomes d'iode. On mesure pour différentes concentrations en argon et en atomes d'iode la vitesse initiale v_0 en $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Que signifie I^\bullet ? Pourquoi n'a-t-on pas dissociation de l'argon lors du flash? Montrer que ce tableau n'est pas compatible avec l'hypothèse bimoléculaire : $2I^\bullet \xrightarrow{k} I_2$

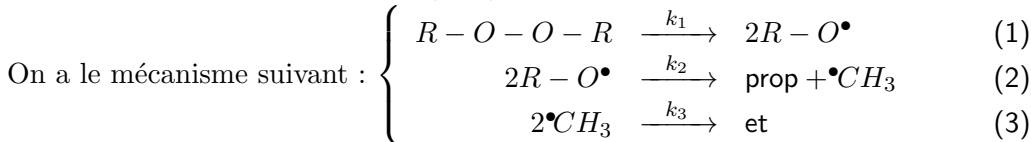
		$[I^\bullet]_0$ en $\mu\text{mol.L}^{-1}$			
		10,0	20,0	40,0	60,0
$[Ar]_0$ en mmol.L^{-1}	1,0	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	10,0	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$

Déterminer les ordres partiels initiaux de la réaction de recombinaison des atomes d'iode et calculer la constante de vitesse.

Rép : $v_0 = k \cdot [I^\bullet]_0^2 \cdot [Ar]_0$; $k = 8,6 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Ex-CC3.2 Pyrolyse d'un peroxyde

En phase gazeuse, le peroxyde de ditertiobutyle $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ se décompose en éthane CH_3-CH_3 et propanone $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ selon la réaction : $R-O-O-R \rightarrow \text{et} + 2\text{prop}$



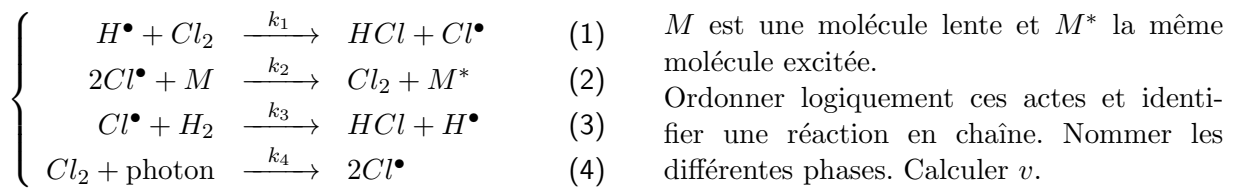
Cette réaction est-elle en chaîne? Si oui, mettre en évidence les phases caractéristiques d'un tel processus.

Calculer la vitesse de la réaction.

Rép : $v = k_1[R-O-O-R]$

Ex-CC3.3 Synthèse du chlorure d'hydrogène

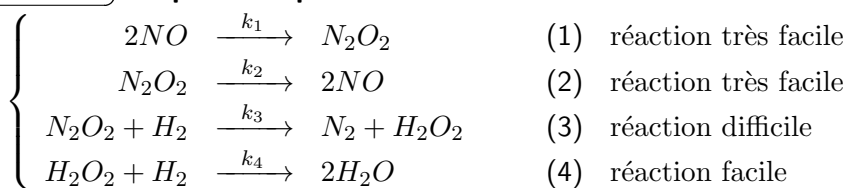
Exposé à une lumière vive, un mélange de dichlore et de dihydrogène réagit, de manière explosive, pour donner du chlorure d'hydrogène, selon une réaction en chaîne. Bilan : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Le mécanisme proposé comporte les actes élémentaires suivants, mentionnés dans le désordre :



La chaleur de cette équation bilan est $Q_r = -185 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On définit le rendement quantique comme le nombre de molécules HCl formées par photon absorbé : il vaut environ $\rho_Q = 10^5$. Calculer le rendement énergétique ρ_E sachant que la longueur d'onde employée est $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Rép : $v = k_3 \cdot [H_2] \sqrt{\frac{k_4 \cdot [Cl_2]}{k_2 \cdot [M]}}$; $\rho_E = 34\,900$

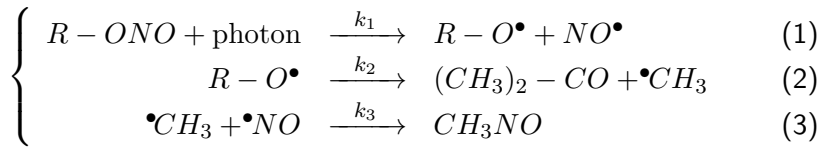
Ex-CC3.4 Étape cinétiquement déterminante



Quel est l'équation bilan? Est-ce une réaction en chaîne?

Déduire de ce mécanisme l'expression de la vitesse de formation de H_2O . On admettra que le système formé par (1) et (2) est à l'équilibre à chaque instant.

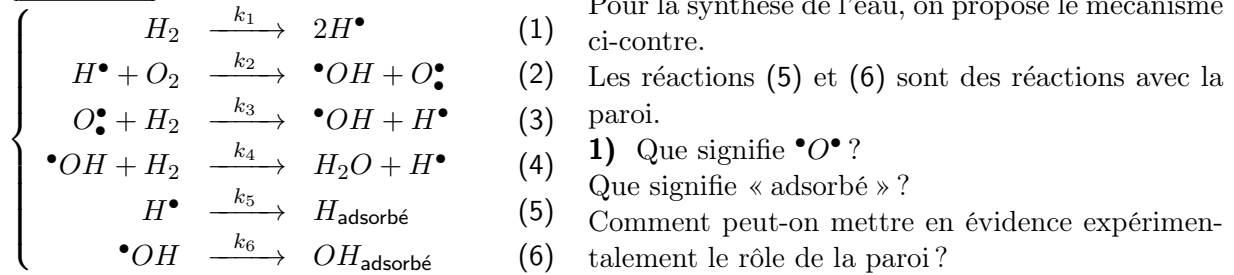
$$\text{Rép : } \frac{d[H_2O]}{dt} = 2 \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2} [H_2][NO]^2$$

Ex-CC3.5 Photolyse du nitrite de tertiobutyle


→ La réaction photochimique dont le mécanisme réactionnel est décrit ci-contre est-elle une réaction en chaîne ? Justifier.

→ Calculer la vitesse de la réaction.

$$\text{Rép : } v = k_1 \cdot [R-ONO]$$

Ex-CC3.6 Chaîne ramifiée (*)


Pour la synthèse de l'eau, on propose le mécanisme ci-contre.

Les réactions (5) et (6) sont des réactions avec la paroi.

1) Que signifie $\bullet O^\bullet$?

Que signifie « adsorbé » ?

Comment peut-on mettre en évidence expérimentalement le rôle de la paroi ?

Il s'agit d'une réaction en chaîne. Pourquoi dit-on qu'elle est ramifiée alors que la chaîne de HBr (revoir exercice) est droite ? Pourquoi y a-t-il divergence ?

Quel est le bilan ?

2) Calculer la vitesse de formation de l'eau. Pourquoi peut-elle devenir infinie ? Interprétation physique.

3) En supposant que la réaction se produit dans les proportions stœchiométriques, exprimer la concentration initiale $[H_2]_0$ pour laquelle la réaction « s'emballe ».

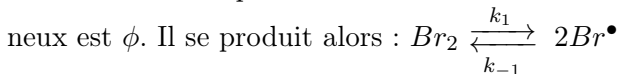
4) En supposant que la réaction se déroule dans une enceinte de volume V à la température T et ne contenant initialement que les réactifs nécessaires, déterminer P , pression initiale de l'enceinte qui conduit à une réaction explosive.

$$\text{Rép : } H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O; v = \frac{dH_2O}{dt} = \frac{4k_1k_2k_4 \cdot [H_2]^2[O_2]}{k_5k_6 + (k_5 - 2k_2 \cdot [O_2]) \cdot [H_2]}$$

Ex-CC3.7 Rupture (Exercice atypique de concours)

On a reproduit ci-contre l'allure du spectre d'absorption du dibrome. → En déduire la couleur du dibrome.

Un récipient transparent contenant uniquement du dibrome est éclairé par une lumière bleu dont le flux lumineux est ϕ . Il se produit alors :

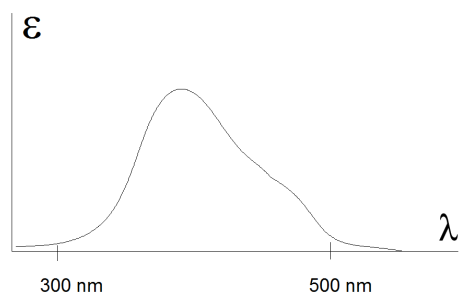


Quel est ce type de rupture ? Que signifie le \bullet ?

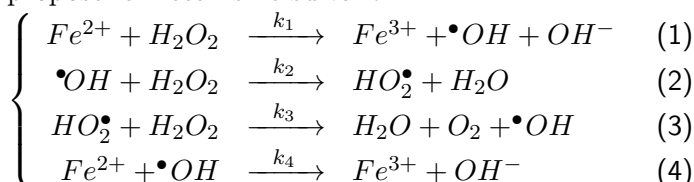
Expliquer pourquoi $v_1 = k_1 \cdot [Br_2] \cdot \phi$ et $v_{-1} = k_{-1} \cdot [Br^\bullet]^2$.

Montrer que ce type de système évolue vers un état stationnaire de composition constante.

Si on double le flux lumineux, comment évolue la composition du système ?


Ex-CC3.8 décomposition de l'eau oxygénée (*) [10/143]

La décomposition du peroxyde d'hydrogène est accélérée par la présence d'ions Fe^{2+} . On a proposé le mécanisme suivant :



Par ailleurs, en solution aqueuse, on a l'équilibre : $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$

1) Quel est le bilan de ce mécanisme en milieu acide? Peut-on qualifier les ions Fe^{2+} de catalyseur? Pourquoi?

2) Exprimer la vitesse de décomposition de H_2O_2 en fonction des constantes de vitesse k_i des différentes étapes élémentaires (les radicaux HO_2^\bullet et $^\bullet OH$ sont très réactifs et en concentration telle qu'on peut leur appliquer l'approximation des états quasi stationnaires). La réaction admet-elle un ordre? Cas particulier où la concentration en Fe^{2+} demeure faible.

Rép : $v = k_1[Fe^{2+}][H_2O_2] + 2\frac{k_1k_2}{k_4}[H_2O_2]^2$

Ex-CC3.9 Décomposition de l'ozone atmosphérique (**)

[3/88]

L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3 . Cet ozone forme une fine couche protectrice au niveau de la stratosphère (couche située de 10 à 35 km du sol) permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

Le but de ce problème est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (CFC) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » de la couche d'ozone).

1) L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente : $2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$



1.a) Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel.

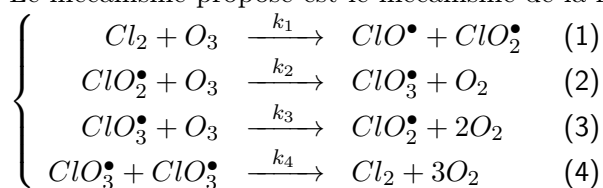
Illustrez votre définition d'un exemple tiré du mécanisme étudié.

1.b) Déterminer la loi de vitesse de la réaction de décomposition de l'ozone en fonction de $[O_3]$, $[O_2]$ et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein ou des états quasi-stationnaires.

1.c) On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

2) Il y a une vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les CFC d'accroître cette destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore.

Le mécanisme proposé est le mécanisme de la réaction en chaîne suivant :



Rq : Le radical ClO^\bullet formé dans (1) se détruit sans participer à la propagation de la chaîne.

2.a) Rappeler les différentes étapes, ainsi que leur signification, que comporte un mécanisme de réaction en chaîne. Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé. Donnez les porteurs de chaîne.

2.b) Peut-on ici appliquer l'AEQS au radical ClO^\bullet ?

2.c) Montrer que, si on considère la vitesse des étapes de propagation grande devant celles des étapes d'initiation et de terminaison (hypothèse de chaînes longues), la vitesse de décomposition

de l'ozone peut s'écrire : $v_d(O_3) = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [O_3]^{\frac{3}{2}}$

2.d) Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

2.e) On définit la longueur moyenne de chaîne, notée l , par : $l = \frac{\text{vitesse de décomposition de } O_3}{\text{vitesse d'initiation}}$

Déterminer l'expression de l en fonction de $[O_3]$, $[Cl_2]$ et des constantes de vitesse k_i du mécanisme.

Quelle est l'influence de $[Cl_2]$ sur cette longueur de chaîne?

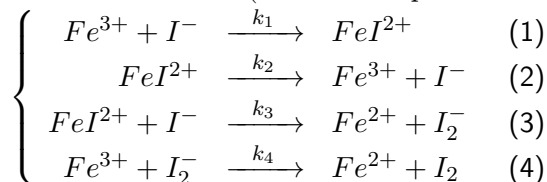
2.f) Montrer, en utilisant la relation du 2.c), que la réaction globale obéit à la loi d'Arrhénius. En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des

différentes étapes.

Rép : 1.b) $v = \frac{k_1 k_2 \cdot [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$; 2.f) $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_{a_3} + \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{a_1} - \mathcal{E}_{a_4})$

Ex-CC3.10 Réactions complexes entre le fer et l'iode ()** [5/76]

Dans le domaine de pH où la réaction $2Fe^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + I_{2(aq)}$ est totale, on se propose de décrire sa cinétique. Des résultats expérimentaux ont permis de proposer la décomposition en actes élémentaires (toutes les espèces sont en solution) :



FeI^{2+} et I_2^- sont des intermédiaires très instables et très réactifs pour lesquels on pourra faire l'approximation de l'état stationnaire.

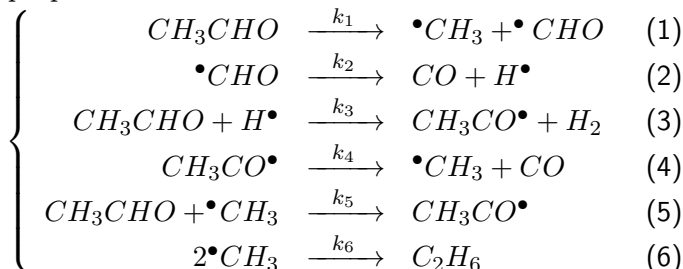
- 1) À partir de ce mécanisme, établir les expressions de la vitesse de formation de FeI^{2+} et de I_2^- .
- 2) Établir l'expression de la vitesse globale de réaction.
- 3) En supposant que l'on peut négliger k_2 devant $k_3[I^-]$, simplifier l'expression obtenue précédemment. En déduire l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme proposé.

Rép : 2) $v = \frac{2k_1 k_3 [Fe^{3+}][I^-]^2}{k_2 + k_3[I^-]}$

Ex-CC3.11 Bilan principal et formation de produits secondaires ()** [C2/123]

On étudie la thermolyse de l'éthanal en phase gazeuse, dont le bilan principal est : $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

On propose le mécanisme :



- 1) Quelles sont les phases d'initiation, de propagation, de rupture ?
- 2) Trouver une combinaison linéaire de toutes les étapes du mécanisme qui élimine les intermédiaires. Montrer qu'on ne retrouve pas le bilan simplifié. Quels sont les autres produits qu'on obtient ? Comment les définir ?
- 3) Quelle est la seule façon simple de définir la vitesse de la réaction ?
- 4) Établir l'expression de la vitesse de la réaction en appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire.
- 5) Calculer la vitesse de formation des différents produits.
- 6) Établir une relation entre la vitesse de disparition de CH_3CHO et la vitesse de formation de CO d'une part, et entre la vitesse de formation de CO et les vitesses de formation de CH_4 , H_2 et C_2H_6 d'autre part. En supposant que la majorité des réactifs réagissent selon le bilan principal, que deviennent ces expressions ? Est-ce attendu ?
- 7) Dans l'hypothèse précédente, que devient la loi de vitesse ? Admet-elle alors un ordre ?

Solution Ex-CC3.1

L'atome d'iode a un électron célibataire. L'argon ne se dissocie pas car c'est un gaz monoatomique. On voit que v_0 varie en fonction de $[Ar]$ alors que dans l'hypothèse proposée, il ne devrait pas intervenir.

$\ln(v_0) = f([I^\bullet]_0)$ à $[Ar]_0$ fixée : droite de pente 2.

$\ln(v_0) = f([Ar]_0)$ à $[I^\bullet]_0$ fixée : droite de pente 1.

$$\text{Soit : } \boxed{v_0 = k \cdot [I^\bullet]_0^2 \cdot [Ar]_0} \text{ avec } \boxed{k = 8,6 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

Solution Ex-CC3.2

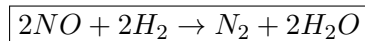
Cette réaction est une séquence ouverte. Ce n'est pas une réaction en chaîne car il n'y a pas de régénération des intermédiaires réactionnels.

$$\text{AEQS pour } R - O^\bullet : \frac{d[R - O^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 = 2k_1 \cdot [R - O - O - R] - k_2 \cdot [R - O^\bullet]$$

$$\text{AEQS pour } \bullet CH_3 : \frac{d[\bullet CH_3]}{dt} = 0 = v_2 - 2v_3 = k_2 \cdot [R - O^\bullet] - 2k_3 \cdot [\bullet CH_3]^2$$

$$\text{Et : } v = -\frac{d[R - O - O - R]}{dt} = v_1 = k_1 \cdot [R - O - O - R]$$

On aurait trouvé le même résultat en partant de l'expression $v = \frac{d[\text{et}]}{dt}$ ou de $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{prop}]}{dt}$ et en utilisant les équations découlant de l'AEQS.

Solution Ex-CC3.4

Ce n'est pas une réaction en chaîne mais une séquence ouverte, les intermédiaires réactionnels (N_2O_2 ou H_2O_2) n'étant pas régénérés au cours du mécanisme réactionnel.

S'il y a équilibre entre (1) et (2), on a $v_1 = v_2$, soit : $k_1 \cdot [NO]^2 = k_2 \cdot [N_2O_2]$ (*)

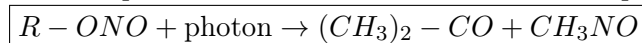
Par ailleurs, le principe de Bodenstein conduit à : $\frac{d[H_2O_2]}{dt} = 0 = -v_4 + v_3$

Enfin : $v_f(H_2O) = \frac{d[H_2O]}{dt} = 2v_4 = 2v_3 = 2k_3 \cdot [H_2][N_2O_2]$ donc, d'après (*) :

$$\boxed{\frac{d[H_2O]}{dt} = 2 \cdot \frac{k_3 k_1}{k_2} \cdot [H_2] \cdot [NO]^2}$$

Solution Ex-CC3.5

Ce n'est pas une réaction en chaîne mais une séquence ouverte, d'équation bilan :



$$\text{AEQS pour } R - O^\bullet : \frac{d[R - O^\bullet]}{dt} = 0 = v_1 - v_2$$

$$\text{AEQS pour } \bullet CH_3 : \frac{d[\bullet CH_3]}{dt} = 0 = v_2 - v_3$$

$$\text{AEQS pour } NO^\bullet : \frac{d[NO^\bullet]}{dt} = 0 = v_1 - v_3$$

Le principe de Bodenstein (AEQS) implique donc : $v_1 = v_2 = v_3$

$$\text{Par ailleurs : } \boxed{v = -\frac{d[R - ONO]}{dt} = v_1 = k_1 \cdot [R - ONO]}$$

Solution Ex-CC3.6

1) - Espèce « adsorbée » : restant (au moins un temps) au contact de la paroi, attirée ; exemple : l'eau sur le verre.

On peut mettre en évidence le rôle de la paroi en augmentant sa surface (ou en rajoutant des billes de verres). La réaction devrait fortement ralentir.

- $\bullet O^\bullet$: car l'atome d'oxygène a deux électrons célibataires (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$, règle de Hund). C'est donc un biradical. C'est la raison pour laquelle l'énoncé ne l'a pas noté avec un point comme les radicaux simples HO^\bullet et H^\bullet .

- Chaîne « ramifiée » car le nombre d'intermédiaires réactionnels augmente au cours de la chaîne. Ce nombre va diverger.

$$\text{- Équation bilan : } \boxed{H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O}$$

2) Application du principe de Bodenstein :

$$\text{AEQS pour } \bullet O^\bullet : \frac{d[\bullet O^\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_3, \text{ soit : } \boxed{v_2 = v_3} \text{ (a)}$$

$$\text{AEQS pour } H^\bullet : \frac{d[H^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5, \text{ soit, d'après (a) : } \boxed{2v_1 + v_4 - v_5 = 0} \text{ (b)}$$

AEQS pour $\bullet OH$: $\frac{d\bullet OH}{dt} = 0 = v_2 + v_3 - v_4 - v_6$, soit, d'après *enca* : $2v_2 - v_4 - v_6 = 0$ \textcircled{c}

- Par ailleurs : $v = \frac{d[H_2O]}{dt} = v_4 = k_4 \cdot [H_2] \cdot [\bullet OH]$

Il faut exprimer la concentration du radical $\bullet OH$, ce qu'on obtient en cherchant la solution du système de deux équations à deux inconnues donné par l'AEQS :

$$\begin{cases} 2v_1 + v_4 - v_5 = 0 & \textcircled{b} \\ 2v_2 - v_4 - v_6 = 0 & \textcircled{c} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} -k_4[H_2][\bullet OH] + k_5[H\bullet] = 2k_1 & \textcircled{b} \\ (k_6 + k_4[H_2])[\bullet OH] - 2k_2[O_2][H\bullet] = 0 & \textcircled{c} \end{cases}$$

Soit, en multipliant \textcircled{b} par $2k_2[O_2]$ et \textcircled{c} par k_5 pour éliminer par combinaison linéaire la concentration $[H\bullet]$:

$$\begin{cases} -2k_2[O_2]k_4[H_2][\bullet OH] + 2k_2k_5[O_2][H\bullet] = 4k_2k_1[O_2][H_2] & \textcircled{d} \\ k_5(k_6 + k_4[H_2])[\bullet OH] - 2k_1k_5[O_2][H\bullet] = 0 & \textcircled{e} \end{cases}$$

La somme $\textcircled{d} + \textcircled{e}$ donne : $[\bullet OH] = \frac{4k_1k_2[O_2][H_2]}{k_5k_6 + k_4(k_5 - 2k_2[O_2])[H_2]}$

$$\text{On en déduit : } v = \frac{d[H_2O]}{dt} = k_4 \cdot [H_2] \cdot [\bullet OH] = \frac{4k_1k_2k_4[O_2][H_2]^2}{k_5k_6 + k_4(k_5 - 2k_2[O_2])[H_2]}$$

3) Il y a divergence de la réaction (emballement) lorsque le dénominateur dans l'expression de v tend vers zéro dès l'instant initial, car alors v_0 tend vers $+\infty$!

L'explosion se produit lorsque les concentrations de H_2 et O_2 vérifient : $-\alpha[O_2]_0[H_2]_0 + \beta[H_2]_0 + \gamma = 0$ en posant $\alpha = 2k_2k_4$, $\beta = k_4k_5$ et $\gamma = k_5k_6$

Par ailleurs, si on travaille dans les proportions stœchiométriques, on a $[H_2]_0 = 2 \cdot [O_2]_0$ (mélange « tonnant ») soit :

$$-2\alpha[O_2]_0^2 + 2\beta[O_2]_0 + \gamma = 0 \quad \text{polynôme de discriminant : } \Delta = 4\beta^2 + 8\alpha\gamma > 0$$

On obtient deux solutions réelles, mais une seule positive donc physiquement acceptable :

$$[O_2]_0 = \frac{-2\beta - \sqrt{4\beta^2 + 8\alpha\gamma}}{-4\alpha} = \frac{\beta + \sqrt{\beta^2 + 2\alpha\gamma}}{2\alpha} = \frac{k_4k_5 + \sqrt{k_4^2k_5^2 + 4k_2k_4k_5k_6}}{4k_2k_4}$$

$$\text{On en déduit : } [H_2]_0 = 2 \cdot [O_2]_0 = \frac{k_4k_5 + \sqrt{k_4^2k_5^2 + 4k_2k_4k_5k_6}}{2k_2k_4}$$

4) On applique la loi de Dalton pour des gaz parfaits dans l'enceinte à l'instant initial (elle ne contient alors que les réactifs O_2 et H_2) :

$$P = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \left(\frac{n_0(H_2)}{V} + \frac{n_0(O_2)}{V} \right) \cdot RT = ([H_2]_0 + [O_2]_0)RT = 3RT[O_2]_0$$

$$\text{Soit : } P = 3RT \cdot \frac{k_4k_5 + \sqrt{k_4^2k_5^2 + 4k_2k_4k_5k_6}}{4k_2k_4}$$

— Solution Ex-CC3.7 —

D'après le spectre d'absorption, tous les domaines sont absorbés par Br_2 sauf celui du rouge. Donc Br_2 est rougeâtre.

La rupture de la liaison $Br - Br$ est homolytique. Le signe « \bullet » signifie « électron célibataire (non apparié) » dans la représentation de Lewis et est utilisé dans les mécanismes réactionnels pour mettre en évidence les radicaux libres, intermédiaires réactionnels très réactifs.

L'acte élémentaire de constante de vitesse k_1 est monomoléculaire donc v_1 est proportionnel à $[Br_2]$

Cet acte élémentaire est initié par la lumière (photon). Donc v_1 proportionnel au nombre de photons (flux lumineux).

L'acte élémentaire de constante de vitesse k_{-1} est bimoléculaire. Donc v_{-1} est proportionnel à $[Br\bullet]^2$

Comme (1) est un équilibre, lorsque cet équilibre est atteint, on a : $v_1 = v_{-1}$ donc : $[Br\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [Br_2] \cdot \phi}$

Par ailleurs, la conservation de la matière impose : $[Br\bullet] + 2[Br_2] = 2[Br_2]_0$.

On en déduit que $[Br_2]$ doit être solution de l'équation : $\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}.[Br_2].\phi = -2[Br_2] + 2[Br_2]_0$ soit, en élevant au carré :

$$[Br_2]^2 - \left(2[Br_2]_0 + \frac{k_1\phi}{4k_{-1}}\right).[Br_2] + [Br_2]_0^2 = 0$$

Équation du type $[Br_2]^2 - \beta[Br_2] + \gamma$, de discriminant $\Delta = \beta^2 - \gamma > 0$

Cette équation admet deux racines réelles positives, mais la seule racine physiquement acceptable est celle qui demeure inférieure à $[Br_2]_0$: $[Br_2]_{\text{éq}} = \frac{\beta - \sqrt{\Delta}}{2}$ On peut donc calculer $[Br_2]$ et donc $[Br^\bullet]$ à l'équilibre. Le système évolue bien vers un état stationnaire de composition constante. Si ϕ double, $[Br^\bullet]$ est multiplié par $\sqrt{2}$ à l'équilibre.

Solution Ex-CC3.9

1.a) Un intermédiaire réactionnel est une espèce qui n'intervient pas dans l'équation de réaction, il se forme et est consommé au cours du mécanisme. Par exemple : $\bullet O^\bullet$.

1.b) Principe de Bodenstein appliqué à $\bullet O^\bullet$:

$$\frac{d[\bullet O^\bullet]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad \textcircled{a}$$

$$\Leftrightarrow k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][\bullet O^\bullet] - k_2[O_3][\bullet O^\bullet] = 0 \Leftrightarrow [\bullet O^\bullet] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad \textcircled{b}$$

Par ailleurs, la vitesse de la réaction s'écrit : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}$

Or, d'après le mécanisme, on a :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 \xrightarrow{\textcircled{a}} -\frac{d[O_3]}{dt} = 2v_2 \Leftrightarrow v = v_2 = k_2[O_3][\bullet O^\bullet]$$

D'après \textcircled{b} on obtient : $v = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$

1.c) Dans l'expression de la vitesse, la concentration en dioxygène se trouve au dénominateur. Par conséquent la vitesse va diminuer lorsque la concentration en O_2 (produit de la réaction) va augmenter. Le dioxygène est donc un **inhibiteur de la réaction**.

2.a) Dans un mécanisme en chaîne, on retrouve *toujours* les étapes suivantes :

- l'**initiation** : création d'intermédiaires réactionnels

- la **propagation** : elle conduit à partir des porteurs de chaînes aux produits principaux les porteurs de chaînes sont consommés et régénérés

- la **terminaison** ou **rupture** : recombinaison de porteurs de chaîne ce qui arrête la croissance des chaînes.

Rq : Parfois s'ajoute une ou des étapes de **transfert** si l'initiation ne conduit pas aux porteurs de chaîne.

Ici : (1) est l'initiation ; (2) et (3) sont les étapes de propagation et (4) est la terminaison.

Les **porteurs de chaîne** sont : ClO_2^\bullet et ClO_3^\bullet .

2.b) L'AEQS ne peut être appliqué à ClO^\bullet car le mécanisme ne fait pas apparaître l'étape dans laquelle il est consommé.

2.c) La vitesse de décomposition de O_3 s'écrit : $v_d(O_3) = -\frac{d[O_3]}{dt} = v_1 + v_2 + v_3 \quad \textcircled{c}$

L'AEQS appliquée aux porteurs de chaîne donne :

$$\begin{cases} \frac{d[ClO_2^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 = 0 & \textcircled{d} & \xrightarrow{\textcircled{a}} & v_2 = v_1 + v_3 & \textcircled{f} \\ \frac{d[ClO_3^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 = 0 & \textcircled{e} & \xrightarrow{\textcircled{a}+\textcircled{c}} & v_1 = 2v_4 & \textcircled{g} \end{cases}$$

La relation \textcircled{f} permet d'écrire \textcircled{c} sous la forme : $-\frac{d[O_3]}{dt} = 2v_1 + 2v_3$

Par ailleurs, dans l'hypothèse d'une longue chaîne ($v_1 \ll v_3$), cette relation se simplifie en :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2v_3 = 2k_3[ClO_3^\bullet][O_3]$$

Pour déterminer $[ClO_3^\bullet]$, on utilise \textcircled{g} : $v_1 = 2v_4 \Leftrightarrow k_1[Cl_2][O_3] = 2k_4[ClO_3^\bullet]^2$ soit : $[ClO_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[Cl_2]^{\frac{1}{2}}[O_3]^{\frac{1}{2}}$

Alors :
$$v_d(O_3) = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{2k_1}{k_4}}[Cl_2]^{\frac{1}{2}}[O_3]^{\frac{3}{2}}$$

2.d) La vitesse de disparition de O_3 est proportionnelle à $\sqrt{[Cl_2]}$: elle augmente donc avec la concentration en dichlore. Le dichlore joue le rôle de **catalyseur** dans la décomposition de l'ozone.

2.e) Longueur de chaîne : $l = \frac{\text{vitesse de décomposition de } O_3}{\text{vitesse d'initiation}} = \frac{v_d(O_3)}{v_1}$

Or : $v_1 = k_1[Cl_2][O_3]$, soit : $l = \frac{k_3\sqrt{\frac{2k_1}{k_4}}[Cl_2]^{\frac{1}{2}}[O_3]^{\frac{3}{2}}}{k_1[Cl_2][O_3]} \rightarrow l = k_3\sqrt{\frac{2}{k_1k_4}}\frac{[O_3]^{\frac{1}{2}}}{[Cl_2]^{\frac{1}{2}}}$

La longueur de chaîne diminue quand la concentration en dichlore augmente.

Rq : la présence de dichlore augmente le nombre de chaînes mais celles-ci sont plus courtes.

2.f) Considérons l'équation de réaction : $2O_{3(g)} \rightarrow 3O_{2(g)}$

La vitesse de réaction est : $v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[Cl_2]^{\frac{1}{2}}[O_3]^{\frac{3}{2}}$

La loi de vitesse est de la forme : $v = k.[Cl_2]^{\frac{1}{2}}[O_3]^{\frac{3}{2}}$ avec $k = k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$

Par ailleurs, la loi d'Arrhénius s'écrit, sous forme différentielle : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\mathcal{E}_A}{RT^2}$

Donc : $\ln k = \ln \left(k_3\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \right) = \ln k_3 + \frac{1}{2}(\ln k_1 - \ln k_4 - \ln 2)$

$\Leftrightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_3}{dT} + \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_4}{dT} \right)$

Soit : $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_{a_3} + \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{a_1} - \mathcal{E}_{a_4})$

Solution Ex-CC3.10

1) D'après les différentes étapes du mécanisme de la réaction, nous obtenons les deux vitesses de formations demandées :

$$\begin{aligned} \frac{d[FeI^{2+}]}{dt} &= v_1 - v_2 - v_3 = k_1[Fe^{3+}][I^-] - k_2[FeI^{2+}] - k_3[FeI^{2+}][I^-] \\ \frac{d[I_2^-]}{dt} &= v_3 - v_4 = k_3[FeI^{2+}][I^-] - k_4[Fe^{3+}][I_2^-] \end{aligned}$$

2) Puisque l'énoncé indique que ces espèces sont très réactives, on doit appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire de Bodenstein, soit : $\frac{d[FeI^{2+}]}{dt} = 0$ et $\frac{d[I_2^-]}{dt} = 0$

Les relations précédentes s'écrivent donc : $\begin{cases} v_1 - v_2 - v_3 = 0 & \textcircled{a} \\ v_3 = v_4 & \textcircled{b} \end{cases}$

Par ailleurs : $v = -\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = v_1 - v_2 + v_4$, soit, d'après $\textcircled{a} + \textcircled{b}$ qui conduit à $v_1 - v_2 = v_4$, on

a : $v = -\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = 2v_4 = 2k_4[Fe^{3+}][I_2^-]$ \textcircled{c}

On doit exprimer $[I_2^-]$ en fonction des réactifs Fe^{3+} et I^-

En reprenant la relation \textcircled{a} , on obtient : $[FeI^{2+}] = \frac{k_1[Fe^{3+}][I^-]}{k_2 + k_3[I^-]}$ \textcircled{d}

En injectant cette relation dans la relation \textcircled{b} , on obtient :

$k_3 \left(\frac{k_1[Fe^{3+}][I^-]}{k_2 + k_3[I^-]} \right) [I^-] - k_4[Fe^{3+}][I_2^-] = 0 \Leftrightarrow \frac{k_1k_3[Fe^{3+}][I^-]^2}{k_2 + k_3[I^-]} - k_4[Fe^{3+}][I_2^-] = 0$

Soit ; $k_4[I_2^-] = \frac{k_1k_3[I^-]^2}{k_2 + k_3[I^-]}$ \textcircled{e}

Alors, ③ s'écrit :
$$v = \frac{2k_1k_3[Fe^{3+}][I^-]^2}{k_2 + k_3[I^-]}$$

- 3) Le fait que k_2 soit négligeable devant $k_3[I^-]$ permet de simplifier l'expression précédente en :
$$v = \frac{2k_1k_3[Fe^{3+}][I^-]^2}{k_2 + k_3[I^-]} \simeq v = \frac{2k_1k_3[Fe^{3+}][I^-]^2}{k_3[I^-]}$$
 soit :
$$v = 2k_1[Fe^{3+}][I^-]$$

La vitesse globale de la réaction est donc alors la même que la vitesse de l'acte élémentaire (1) : ce dernier doit donc être l'étape cinétiquement limitante, puisque toute l'étude cinétique se ramène à l'étude de cette seule étape.

Solution Ex-CC3.11

- 1) L'étape (6) est une étape de rupture, qui consomme des intermédiaires radicalaires sans en reformer.

Les étapes (4) et (5) se répètent cycliquement, en formant puis consommant les intermédiaires $\bullet CH_3$ et $CH_3CO\bullet$; elles constituent la phase de propagation.

Les étapes (1) à (3) sont donc les étapes d'initiation. Plus précisément : l'étape (1) est l'**étape d'initiation** proprement dite (apparition des premiers radicaux), alors que dans les étapes (2) et (3), ces premiers radicaux se transforment en radicaux porteurs de chaîne (on parle d'**étape de transfert**).

- 2) La somme (1) + (2) + (3) + 2(4) + (5) + (6) donne : $3CH_3CHO \rightarrow 3CO + H_2 + CH_4 + C_2H_6$

Le bilan principal s'accompagne donc d'un bilan secondaire qui conduit à des sous-produits :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{bilan principal} \quad CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4 \\ \text{bilan secondaire} \quad 2CH_3CHO \rightarrow 2CO + H_2 + C_2H_6 \end{array} \right.$$

- 3) La vitesse de la réaction est égale à :
$$v = -\frac{d[CH_3CHO]}{dt}$$

En effet, cette espèce intervient à la fois dans le bilan principal et dans le bilan secondaire. Par contre, si on définit la vitesse à l'aide de l'apparition de CH_4 , on néglige le bilan secondaire, et en utilisant H_2 ou C_2H_6 , on néglige le bilan principal. L'utilisation de CO est possible, mais compliquée.

- 4) Appliquons l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires $\bullet CHO$ et $H\bullet$:

$$\frac{d[\bullet CHO]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 \quad \text{et} \quad \frac{d[H\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_3$$

On a donc : $v_1 = v_2 = v_3$ ①

Par ailleurs : $\frac{d[CH_3CO\bullet]}{dt} = 0 = v_3 - v_4 + v_5$ soit : $v_4 - v_5 = v_3$ ②

Enfin : $\frac{d[\bullet CH_3]}{dt} = 0 = v_1 + v_4 - v_5 - 2v_6$, soit, d'après ① et ② : $2v_1 - 2v_6 = 0$, donc : $v_1 = v_6$

③

On déduit de cette dernière égalité :
$$[\bullet CH_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[CH_3CHO]$$

La vitesse de la réaction est :
$$v = -\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = v_1 + v_3 + v_5 = 2v_1 + v_5$$
 ④

En remplaçant les vitesses par leurs expressions, on a :

$v = 2v_1 + v_5 = 2k_1[CH_3CHO] + k_5[\bullet CH_3][CH_3CHO]$, soit :

$$v = 2k_1[CH_3CHO] + k_5\sqrt{k_1k_6}[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$$

- 5) Les vitesses de formation des produits sont :

•
$$\frac{d[H_2]}{dt} = v_3 = v_1 = k_1[CH_3CHO]$$

•
$$\frac{d[CH_4]}{dt} = v_5 = k_5[\bullet CH_3][CH_3CHO] \text{ soit : } \frac{d[CH_4]}{dt} = k_5\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$$

•
$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = v_6 = v_1 = k_1[CH_3CHO]$$

•
$$\frac{d[CO]}{dt} = v_2 + v_4 = v_1 + v_3 + v_5 = v \quad (\text{d'après ①, ② et ④})$$

6) Les questions précédentes permettent d'écrire :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} + \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} + \frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$$

Par ailleurs, lorsque la quasi-totalité des réactifs est consommée dans le bilan principal, presque tout l'éthanal se transforme en méthane, c'est-à-dire qu'il se forme très peu de H_2 et de C_2H_6

donc : $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} \approx \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} \approx 0$

Alors : $v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$, ce qui correspond bien au bilan principal.

7) Comme la vitesse d'apparition de H_2 est égale à v_1 et donc à v_3 (d'après la question 5)), si celle-

ci est très faible, l'expression de la vitesse devient : $v = v_1 + v_3 + v_5 \approx v_5 = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$

La réaction admet alors un ordre global $\frac{3}{2}$