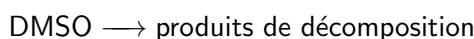


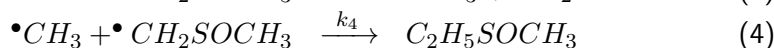
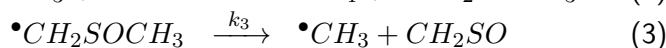
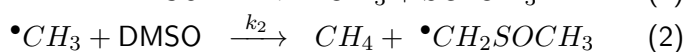
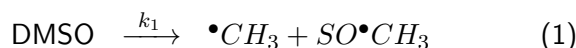
DM13. Mécanismes réactionnels

I Décomposition thermique du DMSO [CCP PC 06]

Le DMSO (ou diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2SO$) est un solvant organique. À haute température ($340^\circ C$), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme :



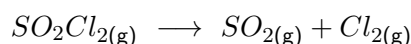
Pour décrire cette réaction de décomposition thermique, le schéma réactionnel suivant a été proposé :



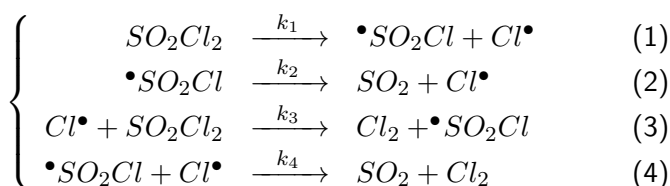
- 1) Reconnaître les différentes étapes de ce mécanisme en chaîne.
- 2) Indiquer l'équation-bilan de la réaction de décomposition du DMSO (il s'agit d'un bilan majeur, donc on néglige les sous-produits éventuellement formés et on ne tient compte que de la phase de propagation pour l'établir).
- 3) La vitesse v de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane. Exprimer cette vitesse à partir du mécanisme.
- 4) En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels porteurs de chaîne, montrer que : $[\bullet CH_2SOCH_3] = \frac{k_1 \cdot [\text{DMSO}]}{2k_4 \cdot [\bullet CH_3]}$
- 5) En négligeant la vitesse de la réaction de rupture devant celle des étapes de propagation, exprimer v .
- 6) La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel et exprimer son énergie d'activation \mathcal{E}_a en fonction des énergies d'activation \mathcal{E}_{a_i} des actes élémentaires du mécanisme réactionnel.

II Mécanisme de décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 peut se décomposer en phase gazeuse selon la réaction bilan :



On a proposé, pour cette réaction, le mécanisme réactionnel suivant :



- 1) Montrer qu'il s'agit d'une réaction en chaîne en identifiant les différentes phases du mécanisme.
- 2) Identifier les intermédiaires réactionnels et donner leur charge. En déduire leur nature.

3) En résolvant le mécanisme dans le cadre de l'AEQS, établir que la réaction de décomposition de SO_2Cl_2 est une réaction d'ordre 1. Exprimer la constante de vitesse k en fonction des différentes constantes k_i du mécanisme.

4) On suppose que les vitesses des actes élémentaires de la phase de propagation sont très grande devant les vitesses de la phase de terminaison ou d'initiation (approximation des « longues chaînes »).

→ Comparer alors v_1 et v_3 .

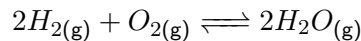
→ Donner alors l'expression simplifiée de v et donc de k dans le cadre de cette approximation.

• Les actes élémentaires suivent tous la loi d'Arrhénius. On note \mathcal{E}_{ai} l'énergie d'activation de l'acte élémentaire (i).

5) Montrer que, dans l'approximation des longues chaînes, la constante de vitesse de la réaction de décomposition du chlorure de sulfuryle suit la loi d'Arrhénius, et exprimer son énergie d'activation \mathcal{E}_a comme combinaison linéaire des différentes \mathcal{E}_{ai} du mécanisme.

III Synthèse de l'eau [d'après Centrale MP 08]

On se propose d'étudier la réaction de formation de l'eau vapeur à partir des gaz selon la réaction :



Aux basses pressions, l'explosion d'un mélange stoechiométrique est bien décrite par un mécanisme simplifié proposé par Hinshelwood (prix Nobel en 1956) :

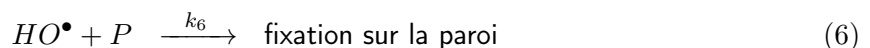
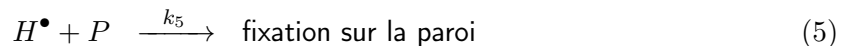
• Étape d'initiation entre les molécules de dihydrogène et la paroi (notée P) :



• Étape de propagation :



• Étape de rupture en présence de la paroi :



Rque : Attention ! la paroi (P) n'est pas une molécule ou un atome ; elle n'intervient évidemment pas dans la loi de van't Hoff d'un acte élémentaire.

1) Pourquoi O est-il un intermédiaire réactionnel ?

En déduire que $v_2 = v_3$.

2) Établir l'approximation des états quasi-stationnaires pour H^\bullet .

En déduire $[H^\bullet]$ en fonction de $k_1, k_4, k_5, [H_2]$ et $[HO^\bullet]$

3) Établir l'approximation des états quasi-stationnaires pour HO^\bullet .

En déduire $[HO^\bullet]$ en fonction de $k_1, k_2, k_4, k_5, k_6, [H_2]$ et $[O_2]$

4) Montrer que dans le modèle d'Hinshelwood la vitesse de formation de l'eau, définie par :

$$v = \frac{d[H_2O]}{dt}$$

se met sous la forme :

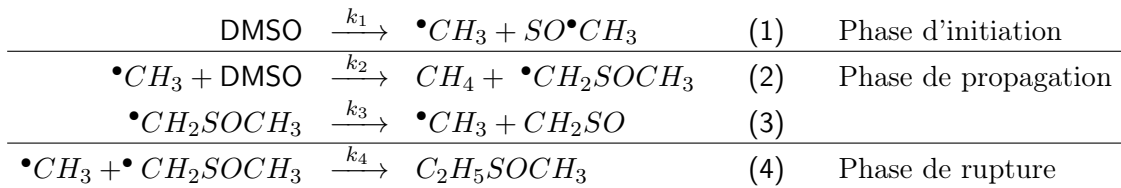
$$v = \frac{\alpha \cdot [H_2]^n \cdot [O_2]^m}{\beta + \gamma[H_2] - \delta[H_2][O_2]}$$

Déterminer les entiers n et m , ainsi que les expressions des coefficients α, β, γ et δ en fonction des constantes de vitesse k_i, i variant de 1 à 6.

Solution

I Décomposition thermique du DMSO [CCP PC 06]

1)

2) (2)+(3) donne l'équation-bilan : $\boxed{\text{DMSO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{SO}}$

3)
$$\boxed{v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}]}$$

4) Les intermédiaires réactionnels porteurs de chaînes sont les radicaux qui apparaissent dans la phase de propagation. Le principe de Bodenstein donne :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d[\bullet\text{CH}_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \simeq 0 \quad (\text{a}) \\ \frac{d[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 \simeq 0 \quad (\text{b}) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Rightarrow \boxed{v_1 = 2 \cdot v_4} \\ \Leftrightarrow \\ k_1 \cdot [\text{DMSO}] = 2k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] \end{array}$$

Soit :
$$\boxed{[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_1 \cdot [\text{DMSO}]}{2k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_3]}} \quad (*)$$

5) Lorsque la vitesse de la réaction de rupture est négligée, la relation (b) devient :

$$v_2 - v_3 - v_4 = 0 \Leftrightarrow \boxed{v_2 = v_3} \Leftrightarrow k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}] = k_3 \cdot [\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3]$$

Soit :
$$[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}]}{k_3} \quad (**)$$

$$\frac{(*)}{(**)} \rightarrow \frac{k_1 \cdot [\text{DMSO}]}{2k_4 \cdot [\bullet\text{CH}_3]} = \frac{k_2 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{DMSO}]}{k_3} \Rightarrow \boxed{[\bullet\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_3}{2k_2 \cdot k_4}}}$$

En reprenant l'expression de la vitesse établie en 3) :

$$\boxed{v = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{2k_4}} \cdot [\text{DMSO}]}$$

6) $\boxed{\text{La réaction est d'ordre 1}}$ et $\boxed{\mathcal{E}_a = \frac{1}{2} \cdot (\mathcal{E}_{a_1} + \mathcal{E}_{a_2} + \mathcal{E}_{a_3} - \mathcal{E}_{a_4})}$

II Mécanisme de décomposition du chlorure de sulfuryle

1) Le mécanisme proposé est celui d'une **réaction en chaîne** dont :

- (1) est la **phase d'initiation** (ou phase d'amorçage) : formation des premiers intermédiaire réactionnels (**porteurs de chaîne**) — ici deux radicaux libres ;
- (2) et (3) est la **phase de propagation** : les porteurs de chaînes sont consommés puis régénérés tour à tour en séquence fermée ;
- (4) est la **phase de terminaison** (ou phase de rupture) : les deux **IR** se recombinent en deux molécules stables.

2) Cl^\bullet désigne un atome de chlore, celui-ci possédant 7 électrons de valence donc un électron célibataire. Donc Cl^\bullet est neutre. Par conservation de la charge dans l'étape (1), on en déduit immédiatement que SO_2Cl^\bullet est neutre également.

Cl : Cl^\bullet et SO_2Cl^\bullet sont neutres : ce sont des **radicaux libres**

3) • Vitesse de la réaction complexe :

$$v = -\frac{d[SO_2Cl_2]}{dt} = v_1 + v_3 \Leftrightarrow v = k_1[SO_2Cl_2] + k_3[Cl^\bullet][SO_2Cl_2] \quad (\star)$$

$$\bullet \begin{cases} \text{AEQS pour } Cl^\bullet : & \frac{d[Cl^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \quad (\text{a}) \\ \text{AEQS pour } SO_2Cl^\bullet : & \frac{d[SO_2Cl^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \quad (\text{b}) \end{cases}$$

$$\bullet \begin{cases} (\text{a}) - (\text{b}) & 2v_2 - 2v_3 = 0 \Rightarrow v_2 = v_3 \Leftrightarrow k_2[SO_2Cl^\bullet] = k_3[Cl^\bullet][SO_2Cl_2] \quad (\text{c}) \\ (\text{a}) + (\text{b}) & 2v_1 - 2v_4 = 0 \Rightarrow v_1 = v_4 \Leftrightarrow k_1[SO_2Cl_2] = k_4[SO_2Cl^\bullet][Cl^\bullet] \quad (\text{d}) \end{cases}$$

$$\bullet (\text{c}) \rightarrow [SO_2Cl^\bullet] = \frac{k_3}{k_2}[Cl^\bullet][SO_2Cl_2] \xrightarrow{(\text{d})} k_1[SO_2Cl_2] = k_4 \cdot \frac{k_3}{k_2}[Cl^\bullet][SO_2Cl_2] \cdot [Cl^\bullet]$$

$$\Leftrightarrow [Cl^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} \quad (\text{e})$$

$$\bullet \text{ En utilisant } (\text{e}) \text{ pour simplifier } (\star) \text{ on obtient : } v = v_1 + v_3 = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} \right) [SO_2Cl_2]$$

• Comme la vitesse est de la forme $v = k \cdot [SO_2Cl_2]$, on conclut que **la réaction est d'ordre 1**,

de constante de vitesse $k = k_1 + \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}}$

4) L'énoncé nous dit que dans le cadre de l'approximation des « longues chaînes » la vitesse d'initiation est négligeable devant les vitesse des actes élémentaires de la phase de propagation

— donc : $v_1 \ll v_3$. On en déduit : $v = v_1 + v_3 \approx v_3 = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} \cdot [SO_2Cl_2]$ et $k \approx \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}}$

5) D'après l'énoncé, tous les actes élémentaires suivent la loi d'Arrhenius.

Donc : $k_i = A_i \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{ai}}{RT}\right)$ (où les énergies d'activation sont en fait des énergies molaires d'activation, par exemple en $kJ \cdot mol^{-1}$).

$$\text{Donc : } k = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}} = \sqrt{\frac{A_1 \cdot A_2 \cdot A_3}{A_4}} \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{a1} + \mathcal{E}_{a2} + \mathcal{E}_{a3} - \mathcal{E}_{a4}}{2RT}\right)$$

La réaction globale suit donc la loi d'Arrhénius puisque sa constante de vitesse s'écrit sous la

forme : $k = A \cdot e^{-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}}$ avec, par identification avec ce qui précède : $\mathcal{E}_a = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{a1} + \mathcal{E}_{a2} + \mathcal{E}_{a3} - \mathcal{E}_{a4})$

III Synthèse de l'eau [d'après Centrale MP 08]

1) O n'intervient pas dans l'équation bilan et possède deux électrons célibataires : il s'agit donc d'un intermédiaire réactionnel (radical libre).

L'application des états quasi-stationnaire pour O donne :

$$\frac{d[O]}{dt} = v_2 - v_3 \simeq 0 \Rightarrow \boxed{v_2 = v_3} \text{ ①}$$

2) L'AEQS pour H^\bullet : $\boxed{\frac{d[H^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5 \simeq 0} \xrightarrow{\text{①}} 2v_1 + v_4 - v_5 = 0$

Soit : $\boxed{[H^\bullet] = \frac{2k_1[H_2] + k_4[HO^\bullet][H_2]}{k_5}} \text{ ②}$

3) L'AEQS pour HO^\bullet : $\boxed{\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 - v_6 \simeq 0}$

$$\xrightarrow{\text{①}} 2v_2 - v_4 - v_6 = 0 \Leftrightarrow 2k_2[H^\bullet][O_2] - k_4[HO^\bullet][H_2] - k_6[HO^\bullet] = 0$$

$$\xrightarrow{\text{②}} 2k_2 \left(\frac{2k_1[H_2] + k_4[HO^\bullet][H_2]}{k_5} \right) [O_2] - k_4[HO^\bullet][H_2] - k_6[HO^\bullet] = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{[HO^\bullet] = \frac{4k_1k_2[H_2][O_2]}{k_5k_6 + k_4k_5[H_2] - 2k_2k_4[H_2][O_2]}} \text{ ③}$$

4) Comme $v = \frac{d[H_2O]}{dt} = v_4 = k_4[HO^\bullet][H_2]$

On a, d'après ③ :

$$v = \frac{4k_1k_2k_4[H_2]^2[O_2]}{k_5k_6 + k_4k_5[H_2] - 2k_2k_4[H_2][O_2]} = \frac{\alpha \cdot [H_2]^n \cdot [O_2]^m}{\beta + \gamma[H_2] - \delta[H_2][O_2]}$$

Avec donc :

$$\boxed{n = 1 \quad m = 1 \quad \alpha = 4k_1k_2k_4 \quad \beta = k_5k_6 \quad \gamma = k_4k_5 \quad \delta = 2k_2k_4}$$