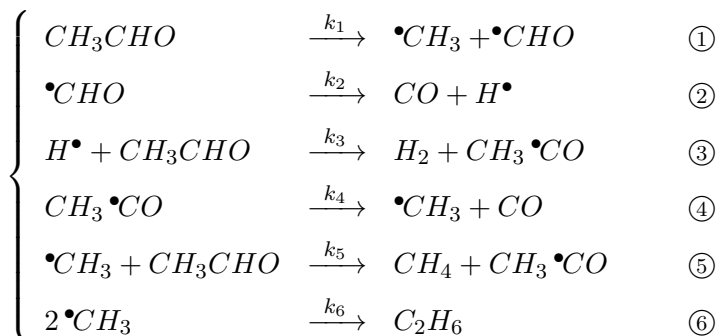


★ ER ★ Réaction en chaîne

On étudie en phase gazeuse la thermolyse de l'éthanal : $CH_3CHO \xrightarrow{\Delta} CH_4 + CO$

Le mécanisme proposé est le suivant :



- 1) Quelle est la nature de cette réaction complexe ? Identifier dans le mécanisme proposé ci-dessus les intermédiaires réactionnels.
- 2) Quel est le **maillon** de la réaction en chaîne ? Identifier les **porteurs de chaîne**.
- 3) Quelles sont les phases d'**initiation** et de **rupture** ?
- 4) Comment s'appellent la deuxième et la troisième étape du mécanisme ?
- 5) Pourquoi dit-on que les étapes ③, ⑤ et ⑥ sont bimoléculaires ?
- 6) Comment retrouve-t-on le **bilan principal** à partir du mécanisme ?
- 7) On forme, à côté de ces **produits** principaux dits **majeurs**, des produits à l'état de trace. Quels sont-ils ? Exprimer, à partir du mécanisme, le **bilan mineur** qui justifie la formation de ces produits mineurs.
- 8) Déterminer l'expression de la vitesse v de disparition de CH_3CHO . S'agit-il de la vitesse de formation de CH_4 ?
- 9) Exprimer alors la vitesse de disparition de l'éthanal en fonction de k_1 , k_5 , k_6 et $[CH_3CHO]$.
- 10) Que devient cette expression si on se place dans le cadre de l'approximation d'une chaîne longue ? Exprimer l'énergie d'activation en fonction de k_1 , k_5 et k_6 .

Indications

10)

■ **Propriété** : (hors programme en PTSI ; doit donc être indiquée dans un énoncé) Dans le cas d'une réaction en chaîne avec « chaîne longue », on a :

$$\lambda = \text{longueur de chaîne} = \frac{\text{vitesse de disparition d'un réactif dans l'étape de propagation}}{\text{vitesse d'apparition d'un IR dans l'étape d'initiation}} \gg 1$$

Solution

1) Il s'agit d'une **réaction en chaîne** (séquence fermée) car elle est composée de réactions élémentaires qui donne des intermédiaires réactionnels pouvant être consommés puis régénérés pour être à nouveau utilisés dans d'autres réactions élémentaires.

Les IR mis en jeu dans le mécanisme sont : $\bullet CH_3$, $\bullet CHO$, $H\bullet$, $CH_3\bullet CO$.

2) Le **maillon** est constituée par les étapes ④ et ⑤ au cours desquelles chaque IR $CH_3 \bullet CO$ qui disparaît engendre un autre IR de nature différente ($\bullet CH_3$), lequel, en réagissant, fait apparaître à nouveau l'IR $CH_3 \bullet CO$.

Cette réaction est donc *fermée sur elle-même*. C'est pourquoi ce type de réaction en chaîne est aussi **réaction en séquence fermée**.

Les radicaux **porteurs de la chaîne** qui participent à la chaîne réactionnelle, sont donc : $CH_3 \bullet CO$ et $\bullet CH_3$.

3) ① est la **phase d'initiation** : apparition des premiers radicaux (IR).

⑥ est la **phase de rupture** ou **phase de terminaison** : cette phase consomme le radical $\bullet CH_3$, mettant fin à la phase de propagation (= maillon).

4) Les étapes ② et ③ correspondent à une **phase de transfert** (d'IR) : cette phase permet de transformer un (ou plusieurs) intermédiaire(s) de réaction non porteur de chaîne en un radical porteur de chaîne.

Ici :

- le radical $\bullet CHO$ conduit au radical $H \bullet$ (étape ②),
- lequel conduit finalement au radical porteur de chaîne $CH_3 \bullet CO$ (étape ③).

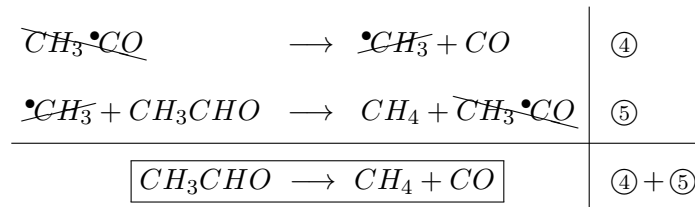
♦ La phase de transfert n'est pas nécessaire à chaque réaction en chaîne. Par contre, les phases d'initiation, de propagation et de rupture sont des étapes obligatoires.

♦ Si l'énergie nécessaire à l'initiation est fournie par la lumière, le processus est photochimique ; si l'énergie est apportée par la chaleur, l'initiation est thermique (comme le cas ici).

Étape du mécanisme réactionnel		Phase	Rôle
CH_3CHO	$\xrightarrow{k_1} \bullet CH_3 + \bullet CHO$ ①	Initiation	Générat° sans régénérat° des IR. Une seule réalisation des ces étapes induit la première d'une longue série de séquences fermées (ou « maillons » ; cf. phase de propagation)
$\bullet CHO$	$\xrightarrow{k_2} CO + H \bullet$ ②	Transfert	
$H \bullet + CH_3CHO$	$\xrightarrow{k_3} H_2 + CH_3 \bullet CO$ ③		
$CH_3 \bullet CO$	$\xrightarrow{k_4} \bullet CH_3 + CO$ ④	Propagation	Consommat°/régénérat° des IR $CH_3 \bullet CO / \bullet CH_3$: répétit° cyclique des étapes ④/⑤ jusqu'à consommat° du réactif CH_3CHO
$\bullet CH_3 + CH_3CHO$	$\xrightarrow{k_5} CH_4 + CH_3 \bullet CO$ ⑤		
$2 \bullet CH_3$	$\xrightarrow{k_6} C_2H_6$ ⑥	Rupture	Les IR sont consommés sans être régénérés

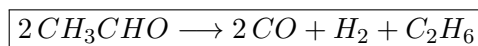
5) Les étapes ③, ⑤ et ⑥ sont des **étapes bimoléculaires** car elles correspondent à des processus élémentaires qui mettent en jeu le choc réel à l'échelle moléculaire de deux entités (ici : IR/molécule ou IR/IR). Leur cinétique est nécessairement d'ordre 2.

6) Le **bilan principal** s'obtient en faisant ④ + ⑤ :



7) Les **produits mineurs** de la réaction sont : H_2 et C_2H_6

Le **bilan mineur** (ou **secondaire**) s'obtient en faisant ① + ② + ③ + ④ + ⑥ :



8)

Attention : La vitesse de formation de CH_4 correspond à la vitesse de la réaction associée au bilan principal (car CH_4) mais ces vitesses ne correspondent pas à la vitesse v car l'éthanal est également consommé dans le bilan secondaire !

$$\begin{aligned}
 v_d(\text{CH}_3\text{CHO}) &= v \\
 &= -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \\
 &= -\left(\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}\right)_{\textcircled{1}} - \left(\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}\right)_{\textcircled{3}} - \left(\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}\right)_{\textcircled{5}} \\
 &= v_1 + v_3 + v_5 \\
 &\Rightarrow \boxed{v = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]} \textcircled{a}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_f(\text{CH}_4) &= \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} \\
 &= v_5 = k_5 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]
 \end{aligned}$$

9) Pour exprimer v , il a fallu d'abord développer les vitesses des mécanismes ①, ③ et ⑤, ce qui a fait apparaître la concentration des intermédiaires réactionnels H^\bullet et $\bullet\text{CH}_3$. Comme les IR sont des radicaux libres, donc très réactifs, on leur applique la méthode de l'approximation de l'état quasi stationnaire (**AEQS**).

→ Application de l'AEQS à tous les IR du mécanisme :

$$\begin{array}{l}
 \bullet\text{CH}_3 : \frac{d[\bullet\text{CH}_3]}{dt} = v_1 + v_4 - v_5 - 2v_6 \simeq 0 \quad \textcircled{b} \\
 \bullet\text{CHO} : \frac{d[\bullet\text{CHO}]}{dt} = v_1 - v_2 \simeq 0 \quad \textcircled{c} \\
 \text{H}^\bullet : \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \simeq 0 \quad \textcircled{d} \\
 \text{CH}_3\bullet\text{CO} : \frac{d[\text{CH}_3\bullet\text{CO}]}{dt} = v_3 - v_4 + v_5 \simeq 0 \quad \textcircled{e}
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \bullet\text{CH}_3 \\ \bullet\text{CHO} \\ \text{H}^\bullet \\ \text{CH}_3\bullet\text{CO} \end{array}} \right\} v_1 = v_2 = v_3 \quad \textcircled{f}$$

$$\textcircled{b} + \textcircled{c} + \textcircled{d} + \textcircled{e} \text{ donne : } \quad 2v_1 - 2v_6 \simeq 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{v_1 = v_6} \quad \textcircled{g}$$

De la relation ⑦ on déduit une simplification de ② :

$$v = 2v_1 + v_5 = 2k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5 \cdot [\bullet\text{CH}_3] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Il reste à exprimer $[\bullet\text{CH}_3]$, ce qui se fait facilement grâce à ⑧ :

$$v_1 = v_6 \Leftrightarrow k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] = k_6 \cdot [\bullet\text{CH}_3]^2 \Rightarrow \boxed{[\bullet\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_6}}}$$

$$\text{D'où finalement : } \boxed{v = 2v_1 + v_5 = 2k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}}$$

10) Puisqu'on se place dans le cadre de l'approximation d'une chaîne longue :

$$\lambda = \text{longueur de chaîne} = \frac{\text{vitesse de disparition d'un réactif dans l'étape de propagation}}{\text{vitesse d'apparition d'un IR dans l'étape d'initiation}} \gg 1$$

$$\text{Soit : } \frac{\text{vitesse de disparition de } \text{CH}_3\text{CHO} \text{ dans } \textcircled{5}}{\text{vitesse d'apparition de } \text{C}^\bullet\text{HO} \text{ dans } \textcircled{1}} = \frac{v_5}{v_1} \gg 1$$

Soit : $v = 2v_1 + v_5 \simeq v_5$ et donc :

$$\boxed{v \simeq k_5 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^\alpha}$$

CI : La réaction admet un ordre global apparent $\alpha = 3/2$ et sa constante de vitesse est

$$\boxed{k = k_5 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}}$$

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

$$\begin{aligned}
 k &= k_5 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} \\
 &= \mathcal{A}_5 \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{a_5}}{kT}\right) \cdot \sqrt{\frac{\mathcal{A}_1 \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{a_1}}{kT}\right)}{\mathcal{A}_6 \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{a_6}}{kT}\right)}} \\
 &= \mathcal{A}_5 \cdot \sqrt{\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{A}_6}} \cdot \exp\left[-\frac{\mathcal{E}_{a_5}}{kT} - \frac{1}{2} \left(\frac{\mathcal{E}_{a_1}}{kT} - \frac{\mathcal{E}_{a_6}}{kT}\right)\right]
 \end{aligned}$$

On a donc k de la forme : $k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{kT}\right)$

La constante de vitesse k suit donc la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation :

$$\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_{a_5} + \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{a_1} - \mathcal{E}_{a_6})$$

___ **Complément 1** : Intérêt énergétique de la réaction en chaîne _____

Les énergies d'activation, en $kJ \cdot mol^{-1}$ des étapes ①, ④, ⑤ et ⑥ ont pour valeur :

$$\mathcal{E}_{a_1} = 318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \mathcal{E}_{a_4} = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \mathcal{E}_{a_5} = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \mathcal{E}_{a_6} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

→ \mathcal{E}_{a_1} est l'énergie d'activation de la réaction ①, qui est une simple rupture de liaison covalente, de moléularité 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.

___ **Complément 2** : Représentation graphique du maillon de chaîne _____

