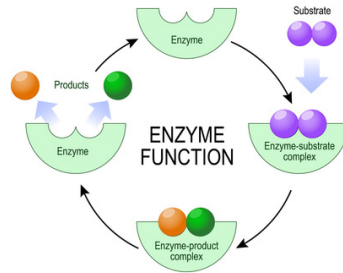


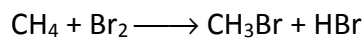
Mécanisme réactionnel



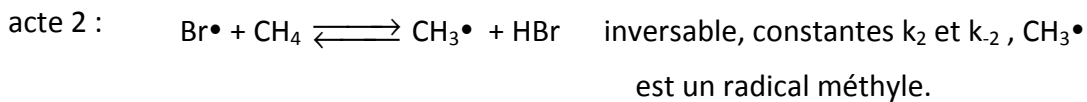
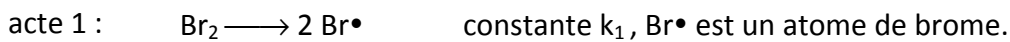
Corrigé de l'exercice 2

Exercice 2 : formation du bromométhane

On étudie la bromation du méthane (tous les composés sont gazeux) dont le bilan est :



Le mécanisme proposé est le suivant :



- 1) Appliquer l'AEQS à chaque composé intermédiaire et écrire les équations correspondantes.

AEQS appliquée à $\text{Br}\cdot$ et $\text{CH}_3\cdot$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 0 = 2k_1 \cdot [\text{Br}_2] - k_2 \cdot [\text{Br}\cdot][\text{CH}_4] + k_{-2} \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{Br}_2] - 2 \cdot k_4 \cdot [\text{Br}\cdot]^2$$

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_2 \cdot [\text{Br}\cdot][\text{CH}_4] - k_{-2} \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{HBr}] - k_3 \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{Br}_2]$$

- 2) En observant bien ces équations, elles se simplifient. Déterminer les expressions des concentrations des intermédiaires en fonction des constantes de vitesse et des concentrations des composés en réaction.

Effectuons l'AEQS globale

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 0 = 2k_1 \cdot [\text{Br}_2] - k_2 \cdot [\text{Br}\cdot][\text{CH}_4] + k_{-2} \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{Br}_2] - 2 \cdot k_4 \cdot [\text{Br}\cdot]^2$$

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_2 \cdot [\text{Br}\cdot][\text{CH}_4] - k_{-2} \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{HBr}] - k_3 \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{Br}_2]$$

$$0 = 2k_1 \cdot [\text{Br}_2] - 2 \cdot k_4 \cdot [\text{Br}\cdot]^2$$

On en déduit aisément :

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$$

De la seconde AEQS, on en déduit :

$$[\cdot\text{CH}_3] = \frac{k_2 \cdot [\text{Br}\cdot][\text{CH}_4]}{k_{-2} \cdot [\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{Br}_2]} = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \frac{k_2 \cdot [\text{CH}_4][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2} \cdot [\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{Br}_2]}$$

- 3) Établir l'expression de la vitesse de formation de CH₃Br. La réaction a-t-elle un ordre ?

La vitesse v de formation de CH₃Br est :

$$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{CH}_3\cdot][\text{Br}_2]$$

Utilisons l'expression de [CH₃•] que nous avons déterminée :

$$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \frac{k_2 \cdot [\text{CH}_4][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k_{-2} \cdot [\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{Br}_2]}$$

$$v = k_2 \cdot k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \frac{[\text{CH}_4][\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{k_2 \cdot [\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{Br}_2]}$$

Avec une telle loi de vitesse, la réaction n'a pas d'ordre courant.

Initialement :

$$v_0 = k_2 \cdot k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \frac{[\text{CH}_4]_0 [\text{Br}_2]_0^{\frac{3}{2}}}{k_3 \cdot [\text{Br}_2]_0} = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{CH}_4]_0 [\text{Br}_2]_0^{\frac{1}{2}}$$

Elle a donc un ordre initial qui est égal à 3/2.

Pour vérifier la loi de vitesse établie au 3), on étudie la vitesse initiale de la réaction pour des mélanges de dibrome et de méthane de concentrations variables.

Soit V_0 la vitesse initiale mesurée pour une concentration initiale commune C_0 en méthane et en dibrome.

On recommence l'expérience en prenant $[\text{CH}_4] = C_0$ et $[\text{Br}_2] = 4 C_0$. On mesure $V_i = 2 V_0$,

On recommence l'expérience en prenant $[\text{CH}_4] = 2 C_0$ et $[\text{Br}_2] = C_0$. On mesure $V_i = 2 V_0$.

4) Quels sont les ordres partiels initiaux établis par ces expériences ?

Expression des vitesses initiales :

$$v_0 = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{CH}_4]_0 [\text{Br}_2]_0^{\frac{1}{2}}$$

Expérimentalement :

$$v_0 = k \cdot [\text{CH}_4]^a [\text{Br}_2]^b = k \cdot C_0^a C_0^b$$

- On recommence l'expérience en prenant $[\text{CH}_4] = C_0$ et $[\text{Br}_2] = 4 C_0$. On mesure $V_i = 2 V_0$,

$$V_i = k \cdot C_0^a (4C_0)^b = 2 \cdot v_0 = 2 \cdot k \cdot C_0^a C_0^b$$

$$(4C_0)^b = 2 \cdot C_0^b \qquad 4^b = 2 \qquad \boxed{b = 1/2}$$

- On recommence l'expérience en prenant $[\text{CH}_4] = 2C_0$ et $[\text{Br}_2] = C_0$. On mesure $V_i = 2 V_0$,

$$V_i = k \cdot (2 \cdot C_0)^a (C_0)^b = 2 \cdot v_0 = 2 \cdot k \cdot C_0^a C_0^b$$

$$(2 \cdot C_0)^a = 2 \cdot C_0^a \qquad 2^a = 2 \qquad \boxed{a = 1}$$

5) Expliquer clairement en quoi ces faits confirment ou infirment la loi trouvée au 3).

Ces faits expérimentaux confirment les ordres partiels trouvés à partir du mécanisme proposés. Ces faits sont donc en accord avec la loi proposée.

