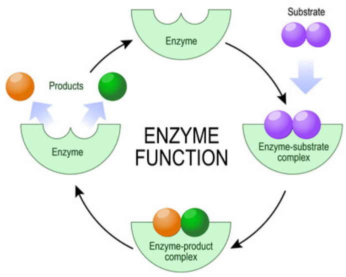
Chapitre 4

Mécanisme réactionnel



Corrigé de l'exercice 5

Exercice 5 : dissociation du chlorure de sulfuryle

1) Etablir, en appliquant l'Approximation des Etats QuasiStationnaires (ou AEQS) aux différents intermédiaires réactionnels, l'expression de la vitesse v = $\frac{d[SO_2]}{dt}$.

$$\boxed{\frac{d[SO_2Cl\bullet]}{dt} = 0 = k_1.[SO_2Cl_2] - k_2.[SO_2Cl\bullet] + k_3[Cl\bullet][SO_2Cl_2] - k_4[Cl\bullet][SO_2Cl\bullet]}$$

$$\boxed{\frac{d[Cl\bullet]}{dt} = 0 = k_1.[SO_2Cl_2] + k_2.[SO_2Cl\bullet] - k_3[Cl\bullet][SO_2Cl_2] - k_4[Cl\bullet][SO_2Cl\bullet]}$$

AEQS globale :

$$\boxed{0 = k_1.[SO_2Cl_2] - k_4[Cl\bullet][SO_2Cl\bullet]}$$

Donc :

$$\frac{d[SO_2Cl\bullet]}{dt} = 0 = k_1.\cancel{[SO_2Cl_2]} - k_2.[SO_2Cl\bullet] + k_3[Cl\bullet][SO_2Cl_2] \cancel{- k_4[Cl\bullet][SO_2Cl\bullet]}$$

$$0 = k_2.[SO_2Cl\bullet] + k_3[Cl\bullet][SO_2Cl_2]$$

$$k_2.[SO_2Cl\bullet] = k_3[Cl\bullet][SO_2Cl_2]$$

Reportons ceci dans l'AEQS globale :

$$\boxed{\begin{array}{l} 0 = k_1.[SO_2Cl_2] - k_4[Cl\bullet][SO_2Cl\bullet] \\ \text{Or : } [SO_2Cl\bullet] = \dfrac{k_3}{k_2}[Cl\bullet][SO_2Cl_2] \\ \text{D'où : } 0 = k_1.[SO_2Cl_2] - k_4[Cl\bullet]\dfrac{k_3}{k_2}[Cl\bullet][SO_2Cl_2] \end{array}}$$

Soit :

$$\boxed{\begin{array}{l} 0 = k_1.[SO_2Cl_2] - k_4\dfrac{k_3}{k_2}[Cl\bullet]^2[SO_2Cl_2] \\ 0 = k_1.\cancel{[SO_2Cl_2]} - \dfrac{k_4.k_3}{k_2}[Cl\bullet]^2\cancel{[SO_2Cl_2]} \end{array}}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} 0 = k_1.[SO_2Cl_2] - k_4\dfrac{k_3}{k_2}[Cl\bullet]^2[SO_2Cl_2] \\ [Cl\bullet] = \sqrt{\dfrac{k_1.k_2}{k_4.k_3}} \end{array}}$$

$$v = \frac{d[SO_2]}{dt} = k_2.[SO_2Cl\bullet] + k_4[Cl\bullet][SO_2Cl\bullet]$$

$$v = \frac{d[SO_2]}{dt} = k_1.[SO_2Cl_2] + k_2.[SO_2Cl\bullet]$$

Comme : $\boxed{[SO_2Cl\bullet] = \dfrac{k_3}{k_2}[SO_2Cl_2][Cl\bullet]}$

$$\boxed{\begin{array}{l} [SO_2Cl\bullet] = \dfrac{k_3}{k_2}[SO_2Cl_2]\sqrt{\dfrac{k_1.k_2}{k_4.k_3}} \\ [SO_2Cl\bullet] = \dfrac{k_3}{k_2}\sqrt{\dfrac{k_1.k_2}{k_4.k_3}}\;[SO_2Cl_2] \end{array}}$$

D'où : $\boxed{[SO_2Cl\bullet] = \sqrt{\dfrac{k_1.k_3}{k_2.k_4}}\ [SO_2Cl_2]}$

On en déduit ainsi le résultat recherché :

$$v = \frac{d[SO_2]}{dt} = k_1.[SO_2Cl_2] + k_2.[SO_2Cl\bullet] = k_1.[SO_2Cl_2] + k_2.\sqrt{\frac{k_1.k_3}{k_2.k_4}}[SO_2Cl_2]$$

$$\boxed{v = \frac{d[SO_2]}{dt} = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1.k_2.k_3}{k_4}}\right)[SO_2Cl_2]}$$

2) Si la première étape a une faible probabilité, alors $\boxed{k_1 << \sqrt{\dfrac{k_1.k_2.k_3}{k_4}}}$

Et : v = $\dfrac{d[SO_2]}{dt}$ **=** $\boxed{\sqrt{\dfrac{k_1.k_2.k_3}{k_4}}[SO_2Cl_2]}$

- **Utilisons la loi d'Arrhénius :**
  - **Pour la réaction étudiée :** $k = A.e^{-\frac{Ea}{RT}}$
  - **Pour chaque acte élémentaire (i) :** $k_i = A_i.e^{-\frac{Ea_i}{RT}}$

Et par identification : $k = A.e^{-\frac{Ea}{RT}}$ **=** $\sqrt{\dfrac{k_1.k_2.k_3}{k_4}}$

$$k = A.e^{-\frac{Ea}{RT}} = \sqrt{\frac{k_1.k_2.k_3}{k_4}} = \sqrt{\frac{A_1.e^{-\frac{Ea_1}{RT}}.A_2.e^{-\frac{Ea_2}{RT}}.A_3.e^{-\frac{Ea_3}{RT}}}{A_4.e^{-\frac{Ea_4}{RT}}}}$$

$$A.e^{-\frac{Ea}{RT}} = \frac{A_1.e^{-\frac{Ea_1}{2.RT}}.A_2.e^{-\frac{Ea_2}{2.RT}}.A_3.e^{-\frac{Ea_3}{2.RT}}}{A_4.e^{-\frac{Ea_4}{2.RT}}} = \frac{A_1.A_2.A_3.e^{-\frac{Ea_1}{2.RT}}.e^{-\frac{Ea_2}{2.RT}}.e^{-\frac{Ea_3}{2.RT}}.e^{\frac{Ea_4}{2.RT}}}{A_4}$$

Par identification :

$$e^{-\frac{Ea}{RT}} = e^{-\frac{Ea_1}{2.RT}}.e^{-\frac{Ea_2}{2.RT}}.e^{-\frac{Ea_3}{2.RT}}.e^{\frac{Ea_4}{2.RT}} = e^{-\frac{Ea_1 + Ea_2 + Ea_3 - Ea_4}{2.RT}}$$

D'où : $\boxed{Ea = \dfrac{Ea_1 + Ea_2 + Ea_3 - Ea_4}{2}}$ **ce qu'il fallait établir.**