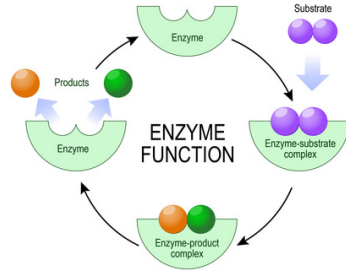


Mécanisme réactionnel



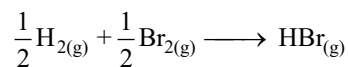
Corrigé de l'exercice 1

Il y avait une erreur dans un signe : la correction de ce signe est en rose : « - » (elle concernait l'acte 5 et l'expression de $d[\text{Br}_2]/dt$ par l'acte 5) {mercredi 20 janvier 2021}

Exercice 1 : synthèse du bromure d'hydrogène

Une réaction rend compte de la transformation observée.

En 1906, Bodenstein étudie la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène en phase gazeuse HBr. L'équation-bilan de cette réaction est la suivante :



On choisit d'exprimer la vitesse par rapport à l'un des réactifs, ou l'un des produits.

2. Montrer que ce mécanisme proposé rend parfaitement compte de la loi expérimentale de la vitesse. On établira pour cela l'expression de la vitesse de formation de HBr.

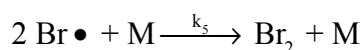
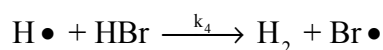
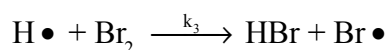
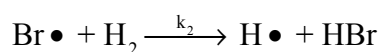
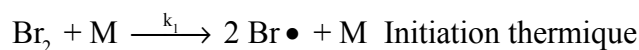
OK, on exprime $v = d[\text{HBr}]/dt$

Tout ceci, c'est de la cinétique formelle. En fait, on utilise la définition de la vitesse v (vitesse volumique), vue au début du cours de cinétique formelle, c'est tout.

Ensuite, on vous propose les actes élémentaires qui expliquent comment les réactifs sont transformés en produits. Il y a apparait des intermédiaires réactionnels.

En effet, d'après Bodenstein, la transformation précédente doit se réaliser par cette succession d'actes élémentaires au niveau moléculaire :

Il postule un mécanisme faisant apparaître plusieurs espèces radicalaires (radicaux) :



M est appelée de choc : elle apporte de l'énergie permettant de dissocier la molécule de dibrome dans l'acte 1, et reçoit l'énergie libérée lors de la recombinaison des deux radicaux lors du tout dernier acte. On suppose que sa concentration est constante lors de la réaction : on note [M] celle-ci.

Alors on recherche les actes qui forment ou qui consomment le réactif, ou le produit, que vous avez choisi pour exprimer la vitesse de la réaction.

HBr est visible dans les actes 2, 3 et 4 : il y est formé dans 2 et 3 et disparaît dans l'acte 4

Notons déjà ce que vaut la vitesse de formation de HBr d'après le mécanisme réactionnel :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br} \bullet][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \bullet][\text{Br}_2] - k_4[\text{H} \bullet][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_3[\text{H} \bullet][\text{Br}_2] + k_5[\text{Br} \bullet]^2[\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_2[\text{Br} \bullet][\text{H}_2] + k_4[\text{H} \bullet][\text{HBr}]$$

On peut ainsi exprimer v mais il y a de fortes chances que des concentrations en intermédiaires réactionnels apparaissent dans cette expression...il faut donc les exprimer pour qu'elles n'apparaissent pas dans v.

Et c'est là que l'on effectue les approximations, en particulier l'AEQS.

Alors vous l'appliquez à tous les intermédiaires réactionnels, qu'ils apparaissent ou non dans votre expression de v .

Alors appliquons l'AEQS à tous les intermédiaires réactionnels, qui sont 2 ici.

$$\frac{d[Br \cdot]}{dt} = 0$$

$$0 = 2 \cdot k_1[Br_2][M] - k_2[Br \cdot][H_2] + k_3[H \cdot][Br_2] + k_4[H \cdot][HBr] - 2 \cdot k_5[Br \cdot]^2[M]$$

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = 0 = k_2[Br \cdot][H_2] - k_3[H \cdot][Br_2] - k_4[H \cdot][HBr]$$

Voilà, ça y est, vous avez votre système d'équations linéaires homogènes.

OUI !!!!!

Faites l'AEQS globale : ça engendre en général pas mal de simplifications, $0 + 0 = \dots 0$.

AEQS globale :

AEQS globale :

$$0 = 2 \cdot k_1[Br_2][M] - 2 \cdot k_5[Br \cdot]^2[M]$$

$$0 = k_1[Br_2] - k_5[Br \cdot]^2$$

On en déduit :

$$[Br \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]^{1/2}$$

On en déduit $[H \cdot]$:

$$0 = k_2[Br \cdot][H_2] - k_3[H \cdot][Br_2] - k_4[H \cdot][HBr]$$

$$[H \cdot] = \frac{k_2[H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} [Br \cdot]$$

Vous avez alors des équations que vous utilisez comme vous le souhaitez pour exprimer les concentrations des intermédiaires réactionnels uniquement en fonction de celles des réactifs et/ou des produits.

Une fois ces concentrations exprimées, vous les utilisez dans l'expression de v ...et c'est terminé !

Alors terminons...

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br \cdot][H_2] + (k_3[Br_2] - k_4[HBr])[H \cdot]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br \cdot][H_2] + (k_3[Br_2] - k_4[HBr]) \frac{k_2[H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} [Br \cdot]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br \cdot][H_2] + (k_3[Br_2] - k_4[HBr]) \frac{k_2[H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} [Br \cdot]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left[1 + \frac{(k_3[Br_2] - k_4[HBr])}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \right] k_2[H_2][Br \cdot]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left[\frac{k_3[Br_2] + k_4[HBr] + (k_3[Br_2] - k_4[HBr])}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \right] k_2[H_2][Br \cdot]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left[\frac{2k_3[Br_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \right] k_2[H_2][Br \cdot]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left[\frac{2k_3[Br_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \right] k_2[H_2][Br \cdot]$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left[\frac{2k_3[Br_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \right] k_2[H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]^{1/2}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} [H_2] [Br_2]^{3/2}$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}}{\frac{k_3[Br_2]}{k_3[Br_2]} + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}} [H_2] [Br_2]^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

C'est le résultat proposé : la loi de vitesse expérimentale correspond bien à l'expérience.

$$k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \quad \text{et} \quad k' = \frac{k_4}{k_3}$$