

► Plan du cours

3. Approximations pour l'étude des mécanismes

- 3.1. Approximation de l'état quasi-stationnaire
- 3.2. Étape cinétiquement déterminante
- 3.3. Étude d'une réaction par stade
- 3.4. Étude d'une réaction en chaîne

► Compétences spécifiques

- Utiliser les résultats d'une méthode numérique pour mettre en évidence les approximations de l'étape cinétiquement déterminante ou de l'état quasi-stationnaire.
- Établir la loi de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple en utilisant éventuellement les approximations classiques.

COURS CC3 – MÉCANISMES RÉACTIONNELS

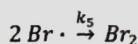
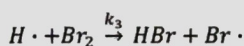
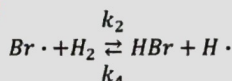
41

3.4. Étude d'une réaction en chaîne

Équation de la réaction : $H_{2(g)} + Br_{2(g)} = 2 HBr_{(g)}$

Mécanisme : $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2 Br \cdot$

en chaîne



initiation

propagations

termination

espèce	étape	nb. apparaît
Br_2	(1) (5) (3)	x 3
$Br \cdot$ (IR)	(1) (2) (3) (4) (5)	x 5
H_2	(2) (4)	x 2
$H \cdot$ (IR)	(2) (4) (3)	x 3
HBr	(2) (3) (4)	x 3

Choix de la définition de vitesse :

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} *$$

Expression de la vitesse : *consommer* *former*

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = v_2 - v_4 = k_2 [Br \cdot] [H_2] - k_4 [HBr] [H \cdot]$$

IR. *IR.*

COURS CC3 – 3. APPROXIMATIONS POUR L'ÉTUDE DES MÉCANISMES

Rappel : IR radical est formé difficilement et consommé très facilement.

42

3.4. Étude d'une réaction en chaîne

Substitution des concentrations des intermédiaires réactionnels :

► AEQS pour $H\cdot$:

$$\Rightarrow \frac{d[H\cdot]}{dt} \approx 0 \Rightarrow \frac{d[H\cdot]}{dt} = \cancel{\nu_2} - \cancel{\nu_3} - \cancel{\nu_4} \approx 0$$

$$\Rightarrow k_2[Br\cdot][H_2] - k_3[H\cdot][Br_2] - k_4[H\cdot][HBr] \approx 0 \quad (a)$$

► AEQS pour $Br\cdot$:

$$\Rightarrow \frac{d[Br\cdot]}{dt} \approx 0 \Rightarrow \frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2\nu_1 - 2\nu_5 - \cancel{\nu_2} + \cancel{\nu_4} + \cancel{\nu_3} \approx 0$$

$$\Rightarrow 2k_1[Br_2] - k_2[Br\cdot][H_2] + k_4[H\cdot][HBr] + k_3[H\cdot][Br_2] - 2k_5[Br\cdot]^2 \approx 0 \quad (b)$$

► Expression des concentrations des intermédiaires réactionnels :

$$(a) \text{ et } (b) \Rightarrow 2\nu_1 \approx 2\nu_5 \Rightarrow k_1[Br_2] = k_5[Br\cdot]^2 \Rightarrow [Br\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \quad (c)$$

$$(a) \text{ et } (c) \Rightarrow [H\cdot](k_4[HBr] + k_3[Br_2]) = k_2[Br\cdot][H_2] \Rightarrow [H\cdot] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{k_4[HBr] + k_3[Br_2]} \quad (d)$$

COURS CC3 - 3. APPROXIMATIONS POUR L'ÉTUDE DES MÉCANISMES

43

3.4. Étude d'une réaction en chaîne (suite)

Expression de la loi de vitesse :

$$\nu = \nu_2 - \nu_4 = k_2[Br\cdot][H_2] - k_4[HBr][H\cdot] \quad \text{on mis (c) et (d)}$$

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

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

$\downarrow \neq 0 ?$

COURS CC3 - 3. APPROXIMATIONS POUR L'ÉTUDE DES MÉCANISMES

44

3.4. Étude d'une réaction en chaîne (suite)

Remarque :

- La réaction n'a pas d'ordre.
- Il existe un ordre initial :

$$\text{à } t=0, \text{ alors } [\text{HBr}]_0 = 0$$

$$v_0 = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Br}_2]_0^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]_0 \text{ avec l'ordre } \frac{3}{2}$$