

I - Exercice 1

I.A -

On applique l'AEQS à Br^\bullet :

$$\frac{d[Br^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_{-2} + v_3 - 2v_4 \quad (1)$$

On applique l'AEQS à CH_3^\bullet :

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 \quad (2)$$

I.B -

Selon les mécanismes, on a

$$\begin{aligned} v_1(t) &= k_1[Br_2] \\ v_2(t) &= k_2[Br^\bullet][CH_4] \\ v_{-2}(t) &= k_{-2}[CH_3^\bullet][HBr] \\ v_3(t) &= k_3[CH_3^\bullet][Br_2] \\ v_4(t) &= k_4[Br^\bullet]^2 \end{aligned}$$

Selon (1) + (2), on a $v_1 = v_4$, donc

$$[Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[Br_2]$$

Selon (2), on a $v_2 - v_{-2} - v_3 = 0$, donc

$$k_2[Br^\bullet][CH_4] = k_{-2}[CH_3^\bullet][HBr] + k_3[CH_3^\bullet][Br_2]$$

donc

$$k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[Br_2][CH_4] = [CH_3^\bullet](k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2])$$

d'où

$$[CH_3^\bullet] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[Br_2][CH_4]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]}$$

I.C -

On a

$$v = \frac{d[CH_3Br]}{dt} = v_3 = k_3[CH_3^\bullet][Br_2] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[Br_2][CH_4]}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

à l'initial, on a $[HBr] \simeq 0$, donc

$$v \simeq k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[Br_2][CH_4]$$

La réaction a un ordre initial.

I.D -

On suppose la vitesse initiale de cette réaction est donnée par $v_{ini} = k[CH_4]^p[Br_2]^q$, avec p, q les ordres initiaux partiels. Par les expériences, on obtient

$$\begin{aligned}v_0 &= kc_0^p c_0^q \\2v_0 &= kc_0^p (4c_0)^q \\2v_0 &= k(2c_0)^p c_0^q\end{aligned}$$

On obtient donc $q = \frac{1}{2}$, $p = 1$, donc la loi de vitesse initiale de cette réaction :

$$\boxed{v_{ini} = k[CH_4]\sqrt{[Br_2]}}$$

I.E -

ces faits sont d'accord avec la loi trouvée dans la question 3. On retrouve la loi de vitesse expérimentale avec $k = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$