

I Cinétique complexe

- Sans la réaction en sens indirect, la réaction serait totale et on n'obtiendrait pas un équilibre avec $x = 0,2$.
- À l'équilibre, les vitesses directe et indirecte sont opposées : on a donc, pour $x_{\text{eq}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$k_1[\text{HI}]^2 = k_2[\text{I}_2][\text{H}_2] \rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(c - 2 * x_{\text{eq}})^2} = 0,111.$$

- Aux temps courts, les concentrations en $ch[\text{I}_2]$ et H_2 sont faibles et la vitesse indirecte est donc négligeable. On a donc, en notant c la concentration initiale en HI :

$$v_0 = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = k_1[\text{HI}]^2 = k_1 c^2.$$

On mesure $4,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/22,4\text{L}/\text{s}$, on en déduit :

$$k_1 = \frac{v_0}{c^2} = 4,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/22,4\text{L}/\text{s}.$$

- On a :

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{A}]}{dt} &= v_{\text{direct}} - v_{\text{indirect}} = k_A[\text{A}] - k_B[\text{B}] \\ -\frac{d[\text{B}]}{dt} &= -v_{\text{direct}} + v_{\text{indirect}} = \frac{d[\text{A}]}{dt}. \end{aligned}$$

On a donc $[\text{A}] + [\text{B}] = c$, soit $[\text{B}] = c - [\text{A}]$. On en déduit une équation d'évolution sur $[\text{A}]$:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} + (k_A + k_B)[\text{A}] = k_B c.$$

L'unique solution vérifiant la condition initiale est :

$$\frac{[\text{A}]}{c} = \frac{k_B}{k_A + k_B} + \frac{k_A}{k_A + k_B} e^{-(k_A + k_B)t},$$

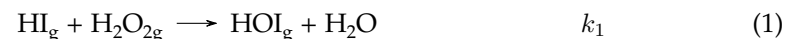
dont on déduit :

$$\frac{[\text{B}]}{c} = 1 - \frac{[\text{A}]}{c} = \frac{k_A}{k_A + k_B} \left(1 - e^{-(k_A + k_B)t} \right),$$

III Réactions successives

III.1 Réaction de formation de I_2

- Pour un acte élémentaire, on devrait avoir une cinétique d'ordre 3.
- On propose le mécanisme suivant :



On a :

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = -v_1 - v_2 \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -v_1 \quad \frac{d[\text{HOI}]}{dt} = v_1 - v_2 \quad \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v_2 \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_1$$

- La courbe qui décroît de 2 à 0 représente HI,
 - celle qui décroît de 1 à 0 représente H_2O_2 ,
 - celle qui croît de 0 à 1 représente I_2 ,
 - celle qui croît de 0 à 2 représente H_2O ,
 - celle qui commence par croître à partir de 0 pour redécroître jusqu'à 0 représente HOI.
 - Dans la courbe (a) l'intermédiaire réactionnel HI croît très peu avant d'être rapidement consommé, il s'agit du cas $k_1 \ll k_2$. Au contraire, dans la courbe (c), une fraction importante de HI est convertie en HOI avant qu'il soit converti en I_2 : c'est donc le cas $k_2 \ll k_1$. La courbe (b) est le cas intermédiaire.

- S'il est très réactif, il sera consommé très rapidement après avoir été difficilement produit, on sera donc dans le cas $k_2 \gg k_1$. La concentration de l'intermédiaire réactionnel est donc quasiment constante comme on peut le voir sur la courbe (a).

Puisque $\frac{d[\text{HOI}]}{dt} = v_1 - v_2$, on a donc $v_1 \simeq v_2$, soit :

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = -v_1 - v_2 = -2v_2 \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -v_1 = -v_2 \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_1 = v_2 \quad \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v_2$$

Ces vitesses sont bien proportionnelles, par leur coefficient stœchiométriques, à la vitesse de la réaction, égale à v_2 .

De l'égalité $v_1 \simeq v_2$, on calcule :

$$v = v_1 k[\text{HI}][\text{H}_2\text{O}_2],$$

d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, soit d'ordre 2 comme annoncé.

État quasi-stationnaire et étape cinétiquement déterminante Ces approximations ont été utilisées dans l'exemple précédent :

1. L'intermédiaire réactionnel rapidement consommé est HOI. En supposant qu'il est consommé aussi vite qu'il est produit on a $v_1 \simeq v_2$. La vitesse v de la réaction est alors leur valeur commune, puisqu'on vérifie qu'on a alors bien, pour chacun des réactifs et produits, $\frac{d[X_i]}{dt} = \nu_i v$.

2. De l'approximation $v_1 \simeq v_2$, on détermine :

$$k_1[\text{HI}][\text{H}_2\text{O}_2] \simeq k_2[\text{HOI}][\text{HI}] \rightarrow [\text{HOI}] \simeq \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}_2]}{k_2}.$$

Notons que cette approximation est valable pendant une grande partie de la réaction mais pas au tout début (car la réaction de l'intermédiaire réactionnel doit d'abord croître à partir de 0) ni à la fin (car elle doit décroître jusqu'à 0).

III.2 Étude analytique

1. On a :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{A}] = -v_1 \quad \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2[\text{B}] = v_1 - v_2 \quad \frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{B}] = v_2.$$

2. La première équation s'intègre, compte-tenu de la condition initiale $[\text{A}](0) = a$, en :

$$[\text{A}] = ae^{-k_1 t}.$$

L'espèce B vérifie alors l'équation :

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 ae^{-k_1 t} - k_2[\text{B}].$$

Les solutions de l'équation à second membre nul sont de la forme $f_K(t) = Ke^{-k_2 t}$ avec K une constante. On cherche une solution particulière de l'équation générale en $e^{-k_1 t}$, on obtient :

$$f_p(t) = \frac{k_1 ae^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}.$$

Les solutions sont les $f_K(t) + f_p(t)$. L'unique solution vérifiant la condition initiale $[\text{B}](0) = 0$ est pour $K = 1/(k_1 - k_2)$:

$$[\text{B}] = \frac{a(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1}.$$

On vérifiera à titre d'exercice que cette expression est toujours positive, quel que soit le signe de $k_2 - k_1$.

Pour déterminer enfin $[\text{C}]$, on pourrait résoudre l'équation différentielle en y introduisant l'expression de B déterminée mais il est plus simple de constater que $[\text{A}] + [\text{B}] + [\text{C}] = \text{cste} = a$ pour en déduire :

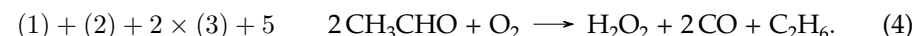
$$[\text{C}] = a - [\text{A}] - [\text{B}].$$

IV Réactions en chaîne

1. Seuls les intermédiaires réactionnels $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ et CH_3^\bullet sont régénérés.
2. Le bilan le plus court (*ie* faisant intervenir le moins d'étapes) qu'on puisse former n'utilise que les étapes de propagation :



On peut néanmoins former des bilans utilisant les autres étapes, par exemple :



De plus on peut rajouter autant de fois le bilan ((3)) au bilan (4) : les constantes de vitesse détermineront le nombre moyen de fois que le bilan (3) se produit pour une étape d'initiation.

3. Si l'étape d'amorçage est négligeable, on peut négliger le terme en k_1 devant celui en k_4 pour obtenir :

$$v \simeq k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} [\text{O}_2]^{1/2}.$$

L'ordre partiel par rapport à CH_3CHO est $3/2$ ce que l'équation bilan ne pouvait pas laisser deviner. Le d'oxygène O_2 y intervient mais puisqu'il n'intervient pas dans le bilan sa concentration reste constante en on peut englober sa contribution dans une constante effective.