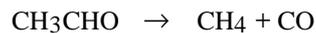
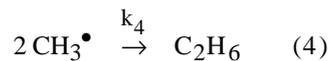
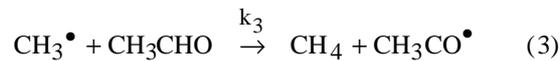
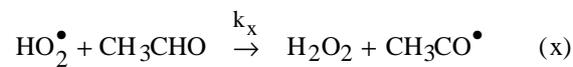


Exercice I-9 : Mécanisme réactionnel en chaîne
Énoncé

La pyrolyse de l'éthanal gazeux peut être induite (vers 500 K) par addition d'une petite quantité de dioxygène ; l'équation stœchiométrique *principale* s'écrit :



Le mécanisme suivant a été proposé pour représenter cette réaction induite :



1- Préliminaire :

- a- Rappeler la définition d'un intermédiaire de réaction.
- b- Donner des exemples d'intermédiaires de réaction.
- c- Rappeler l'approximation des états-quasi-stationnaires.

- 2- Quel est le type mécanisme mis en jeu dans la décomposition de l'éthanal. Définir les différentes étapes.
- 3- A partir du schéma précédent, calculer l'expression de la vitesse initiale v_0 de pyrolyse de l'éthanal induite par des traces de dioxygène, en faisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les radicaux libres et en supposant les chaînes "longues".
- 4- L'énergie d'activation globale de cette réaction a été trouvée (expérimentalement) égale à $87,9 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- a- Rappeler succinctement comment cette mesure est réalisée.
- b- On sait par ailleurs que l'on a :

$$E_3 - \frac{1}{2} E_4 = 37,5 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

En déduire la valeur de l'énergie d'activation E_1 du processus (1).

- 3- Déduire du mécanisme proposé l'équation stœchiométrique mineure de la pyrolyse de l'éthanal induite par des traces de dioxygène.

Correction :

1a- Un intermédiaire de réaction est une espèce n'intervenant pas dans l'équation-bilan, qui n'existe que tant que la réaction a lieu. Sa durée de vie est très courte, et sa concentration toujours très faible devant celle des réactifs ou des produits car il est formé dans une ou des étapes lentes et consommé dans des étapes rapides. On peut lui appliquer l'A.E.Q.S. ou principe de Bodenstein.

1b- Il s'agit d'atome, d'ions (carbocation, carbanion en chimie organique) ou de radicaux (électron célibataire).

1c- L'A.E.Q.S. appliquée aux intermédiaires de réaction permet de dire :

- leur concentration est très faible devant la concentration des réactifs/produits ;
- leur variation de concentration est négligeable (supposée nulle) à partir d'un certain temps, appelé temps d'induction, proche de l'instant initial (au temps $t=0$, il se forme des intermédiaires, donc leur variation globale de concentration initiale est non nul).

2- D'après le mécanisme réactionnel :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = -v_1 - v_x - v_3 \quad \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_3 \quad \frac{d[\text{CO}]}{dt} = v_2$$

A partir de l'application de l'AEQS à :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} = v_1 + v_x - v_2 + v_3 \approx 0 ;$$

$$\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = v_1 + v_x \approx 0 ;$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 + v_4 \approx 0$$

On en déduit que : $v_1 \approx v_x \approx v_4$ négligeable devant $v_2 \approx v_3$.

D'où $\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} \approx 2v_1 - v_3 \approx -v_3 \approx -v_2 ;$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} \approx -v_3 \approx -v_2 ;$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} \approx -v_3 \approx -v_2$$

De $v_1 \approx v_4$, on tire : $[\text{CH}_3\dot{\text{C}}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} [\text{O}_2]^{1/2}$.

Donc $v \approx v_2 \approx v_3 = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} [\text{O}_2]^{1/2}$ qui est également la vitesse initiale v_0 de pyrolyse de l'éthanal.

3- De $k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$, on a :

$$E = E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

$$\text{soit } E_1 = 2(E - E_3) + E_4$$

Application numérique :

$$E_1 = 100,8 \pm 24 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

4- La réaction *mineure* est :

