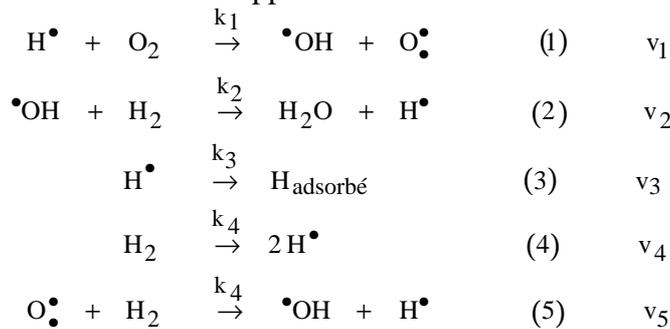


Exercice I-14 : Synthèse de l'eau dans un réacteur

Énoncé

Le mécanisme exact de la formation d'eau reste encore indéterminé. On peut néanmoins proposer *dans le désordre* le mécanisme réactionnel approché suivant :



1- Préliminaires

a- Identifier les trois phases du mécanisme et préciser leur nom ainsi que les réactions qui leur sont associées.

Quel est le nom de ce type de mécanisme ? Donner l'équation-bilan de la formation d'eau.

b- Quelles sont les charges des espèces H^\bullet , O^\bullet_2 et $\bullet\text{OH}$? A quelle classe de réactifs appartiennent ces espèces ?

2- Vitesse de formation de l'eau

a- Qu'appelle-t-on approximation des états quasi stationnaires ? A quelles espèces peut-on appliquer cette approximation ?

b- Ecrire avec les vitesses v_i les équations traduisant l'approximation des états quasi stationnaires.

c- Ecrire les vitesses v_i des 5 réactions en fonction des k_i et de la concentration des espèces (loi de Van't Hoff).

d- Calculer $v = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$, vitesse volumique de formation de l'eau en fonction de k_1 , k_3 , k_4 , $[\text{H}_2]$ et $[\text{O}_2]$.

e- Que se passe-t-il pour $[\text{O}_2] = \frac{k_3}{2k_1}$?

Correction :

1- Préliminaires

a- Il s'agit d'un mécanisme en chaîne ramifiée :

- l'étape (4) est l'étape d'initiation ;
- l'étape (3) est l'étape de terminaison ;
- les étapes (1), (2) et (5) sont des étapes de propagation dont le bilan est :



L'équation-bilan de la formation d'eau est :



b- Les charges des espèces H^\bullet , O^\bullet et $\bullet\text{OH}$ sont nulles ; il s'agit de l'atome d'hydrogène, de l'atome d'oxygène et du radical hydroxyle. Ce sont des intermédiaires de réaction (radicaux), de durée de vie courte, formés dans des étapes lentes et consommés dans des étapes rapides.

2- Vitesse de formation de l'eau

a- L'approximation des états quasi stationnaires est appliquée aux intermédiaires de réaction :

- leur concentration est négligeable devant celles des réactifs et produits ;
- leur variation de concentration globale est quasi-nulle pour un temps supérieur au temps d'induction

car ils sont formés dans des étapes lentes et consommés dans des étapes rapides.

b- On applique l'A.E.Q.S. aux intermédiaires de réaction :

$$\frac{d[\text{O}^\bullet]}{dt} = v_1 - v_5 \approx 0$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = -v_1 + v_2 - v_3 + 2v_4 + v_5 \approx 0$$

$$\frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = v_1 - v_2 + v_5 \approx 0$$

On en déduit donc : $v_1 \approx v_5 \approx \frac{v_2}{2}$

$$\text{et } v_3 \approx 2 \cdot v_4 + v_2 \approx 2 \cdot (v_4 + v_1) \approx 2 \cdot (v_4 + v_5)$$

c- En appliquant la Loi de Van't Hoff (l'ordre d'un processus élémentaire est égal à la moléularité c'est-à-dire le nombre de molécules entrant en jeu dans ce processus), on a :

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{O}_2] ;$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\bullet\text{OH}] \cdot [\text{H}_2] ;$$

$$v_3 = k_3 \cdot [\text{H}^\bullet] ;$$

$$v_4 = k_4 \cdot [\text{H}_2] ;$$

$$v_5 = k_5 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}\cdot]$$

d- La vitesse de formation de l'eau s'écrit :

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [\text{OH}\cdot] [\text{H}_2]$$

En utilisant : $v_3 \approx 2 \cdot (v_4 + v_1)$, il vient : $[\text{H}\cdot] \approx \frac{4 \cdot k_1 \cdot [\text{H}_2]}{k_3 - 2 \cdot k_1 \cdot [\text{O}_2]}$

et de $v_1 \approx \frac{v_2}{2}$, il vient : $[\text{OH}\cdot] \approx \frac{4 \cdot k_1 \cdot k_4 \cdot [\text{O}_2]}{k_2 \cdot (k_3 - 2 \cdot k_1 \cdot [\text{O}_2])}$

d'où $v \approx \frac{4 \cdot k_1 \cdot k_4 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]}{k_3 - 2 \cdot k_1 \cdot [\text{O}_2]}$

e- Lorsque $[\text{O}_2] = \frac{k_3}{2k_1}$, v tend vers l'infini ; il y a alors explosion !