

TD Chimie n°12 : Mécanismes réactionnels - Correction

Exercice 1 : Etude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

10. Loi de Biot : $\alpha = \sum [\alpha]_i \cdot \ell \cdot c_i$

α : pouvoir rotatoire en $^\circ$ $[\alpha]_i$: pouvoir rotatoire spécifique d'une espèce i en $^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.
 ℓ la largeur de la cuve en dm c_i la concentration en masse de l'espèce i en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

11.
$$v_{\text{disp},S} = -\frac{d[S]}{dt}$$

12. La réaction se fait à pH constant donc la concentration $[H_3O^+]$ reste constante. Le solvant de la réaction est l'eau (oubli dans l'énoncé), sa concentration $[H_2O]$ reste donc aussi quasi-constante.

$$v = k[S]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [H_3O^+]^c \approx k' \cdot [S]^a \quad \text{avec} \quad k' = k \cdot [H_2O]^b \cdot [H_3O^+]^c$$

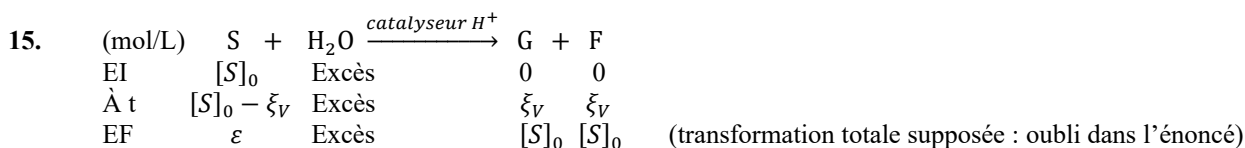
13.
$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k' \cdot [S]^1$$

$$\Rightarrow \int_{[S]_0}^{[S](t)} \frac{d[S]}{[S]} = \int_0^t -k' \cdot dt = -k' \cdot \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \ln[S] \Big|_{[S]_0}^{[S](t)} = \ln[S](t) - \ln[S]_0 = \ln \frac{[S](t)}{[S]_0} = -k' t$$

$$\Rightarrow \underline{[S](t) = [S]_0 \times e^{-k' t}}$$

14. A $t = 0$: $\alpha_0 = [\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S]_0$
 A t : $\alpha = [\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S](t) + [\alpha]_G \cdot \ell \cdot [G](t) + [\alpha]_F \cdot \ell \cdot [F](t)$
 A $t = +\infty$: $\alpha_\infty = [\alpha]_G \cdot \ell \cdot [G]_\infty + [\alpha]_F \cdot \ell \cdot [F]_\infty$ (transformation totale supposée : oubli dans l'énoncé)



A t : $[G](t) = [F](t) = [S]_0 - [S](t) \Rightarrow \alpha = [\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S](t) + ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot ([S]_0 - [S](t))$

A $t = +\infty$: $[G]_\infty = [F]_\infty = [S]_0 \Rightarrow \alpha_\infty = ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right) = \ln \left(\frac{[\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S](t) + ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot ([S]_0 - [S](t)) - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0}{[\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S]_0 - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right) = \ln \left(\frac{([\alpha]_S - [\alpha]_G - [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S](t)}{([\alpha]_S - [\alpha]_G - [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0} \right) = \ln \left(\frac{[S](t)}{[S]_0} \right) = \underline{\underline{-k' \cdot t}}$$

16. Le tracé de $\ln \left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right)$ en fonction de t donne une droite ($r^2 = 0,99996$) ce qui valide l'ordre 1 par rapport au saccharose. L'opposé du coefficient directeur de la droite de régression donne : $\underline{\underline{k' = 0,011 \text{ min}^{-1}}}$.

17. $[S](t) = [S]_0 \cdot e^{-k' \cdot t} \Rightarrow t = \frac{\ln \left(\frac{[S]_0}{[S](t)} \right)}{k'}$ D'où : $t_{99\%} = t \left([S](t) = \frac{[S]_0}{100} \right) = \frac{\ln(100)}{k'}$

Or, $\left. \begin{array}{l} \text{à } 25^\circ \text{C} (= 298 \text{ K}) : k' = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{298K}}} \\ \text{à } 20^\circ \text{C} (= 293 \text{ K}) : k'' = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{293K}}} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{k''}{k'} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{293K}}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{298K}}}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_{293K}}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_{298K}}}}$

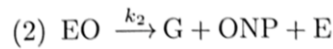
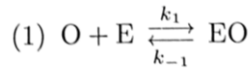
$$\frac{k''}{k'} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{293K}} - \frac{1}{T_{298K}} \right)}$$

D'où, 20°C : $t_{99\%} = \frac{\ln(100)}{k''} = \frac{\ln(100)}{k' \times e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{293K}} - \frac{1}{T_{298K}} \right)}} = \frac{\ln(100)}{0,011 \times e^{-\frac{120 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{298} \right)}} = \underline{\underline{9,6 \cdot 10^2 \text{ min} \approx 16 \text{ h}}}$

18. Le saccharose se dégrade en 16 heure en présence d'eau à 25°C . Donc, pour conserver ces qualités organoleptiques, il convient d'éviter la présence d'eau d'où une conservation dans un milieu sec. Par ailleurs, le rayonnement UV apportant l'énergie nécessaire pour franchir la barrière énergétique mettre à l'abri de la lumière empêche la réaction de se produire.

Exercice 2 : Hydrolyse du O-nitrophényl-galactoside (ONPG) par la β -galactosidase

1. Modèle de Michaelis-Menten (en notant l'enzyme (β -galactosidase), E, le substrat (ONPG), O, le galactose, G, et le O-nitrophénol, ONP) :



$$v = k_2[EO]$$

APER sur EO:

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[E][O] = k_{-1}[EO] \quad (1)$$

Conservation de la matière pour l'enzyme : $[E]_0 = [E] + [EO] \Rightarrow [E] = [E]_0 - [EO]$

$$(1) \Rightarrow k_1 \times ([E]_0 - [EO]) \times [O] = k_{-1}[EO] \Rightarrow k_1[E]_0[O] - k_1[EO][O] = k_{-1}[EO] \Rightarrow [EO] = \frac{k_1[E]_0[O]}{k_1[O] + k_{-1}}$$

$$\Rightarrow v = k_2[EO] = \frac{k_2 k_1 [E]_0 [O]}{k_1 [O] + k_{-1}} = \frac{k_2 [E]_0 [O]}{[O] + \frac{k_{-1}}{k_1}}$$

$$\Rightarrow v = \frac{v_{max}[O]}{[O] + K_M} \quad \text{avec : } v_{max} = k_2[E]_0 \quad \text{et} \quad K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

$$2. \quad v_0 = \frac{v_{max}[O]_0}{[O]_0 + K_M} \Rightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{[O]_0 + K_M}{v_{max}[O]_0} = \frac{K_M}{v_{max}} \times \frac{1}{[O]_0} + \frac{1}{v_{max}}$$

Le tracé de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[O]_0}$ donne une droite selon ce modèle. L'ordonnée à l'origine, $\frac{1}{v_{max}}$, permettra d'obtenir v_{max} , puis le coefficient directeur, $\frac{K_M}{v_{max}}$, nous donnera K_M .

3. En présence d'ONPTG ou de maltose, pour une même concentration initiale en ONPG, la vitesse initiale de la réaction est plus faible qu'en absence, ce sont donc des **inhibiteurs**.

4. **ONPTG : inhibiteur compétitif** **maltose : inhibiteur non compétitif**

$$5. \quad v_{f,G,iM} = \frac{d[G]}{dt} = k_2[EO]$$

D'après la conservation de la matière : $[E]_0 = [E] + [EO] + [EM] + [EOM]$

$$(1) \text{ est un pré-équilibre rapide donc : } v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[E][O] = k_{-1}[EO] \Rightarrow [E] = \frac{k_{-1}[EO]}{k_1[O]}$$

$$(3) \text{ est un pré-équilibre rapide donc : } v_3 = v_{-3} \Rightarrow k_3[M][O] = k_{-3}[EM] \Rightarrow [EM] = \frac{k_3[M][O]}{k_{-3}} = \frac{k_3 k_{-1}[EO][M]}{k_{-3} k_1 [O]}$$

$$(4) \text{ est un pré-équilibre rapide donc : } v_4 = v_{-4} \Rightarrow k_4[M][EO] = k_{-4}[EOM] \Rightarrow [EOM] = \frac{k_4[M][EO]}{k_{-4}}$$

La relation traduisant la conservation de la matière donne alors :

$$[E]_0 = \frac{k_{-1}[EO]}{k_1[O]} + [EO] + \frac{k_3 k_{-1}[EO][M]}{k_{-3} k_1 [O]} + \frac{k_4[M][EO]}{k_{-4}} = \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1[O]} + \frac{k_3 k_{-1}[M]}{k_{-3} k_1 [O]} + \frac{k_4[M]}{k_{-4}} \right) [EO]$$

$$\Rightarrow v_{f,G,iM} = k_2[EO] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1[O]} + \frac{k_3 k_{-1}[M]}{k_{-3} k_1 [O]} + \frac{k_4[M]}{k_{-4}}} = \frac{k_2[E]_0[O]}{[O] + \frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_3 k_{-1}[M]}{k_{-3} k_1} + \frac{k_4[M]}{k_{-4}}}$$

$$\Rightarrow v_{f,G,iM} = \frac{v_{max}[O]}{[O] \times \left(1 + \frac{1}{K_{iM}} [M] \right) + K_M \left(1 + \frac{1}{K_{iM}} [M] \right)} = \frac{\left(\frac{v_{max}}{1 + \frac{1}{K_{iM}} [M]} \right) [O]}{[O] + \left(\frac{K_M \left(1 + \frac{1}{K_{iM}} [M] \right)}{1 + \frac{1}{K_{iM}} [M]} \right)} = \frac{v_{max}^{app}[O]}{[O] + K_M[M]}$$

avec $v_{max} = k_2[E]_0$ et $v_{max}^{app} = \frac{v_{max}}{1 + \frac{[M]}{K_{iM}}}$

$$6. \quad v_{0,iM} = \frac{v_{max}^{app}[O]_0}{[O]_0 + K_M} \Rightarrow \frac{1}{v_{0,iM}} = \frac{[O]_0 + K_M}{v_{max}^{app}[O]_0} = \frac{1}{v_{max}^{app}} + \frac{K_M}{v_{max}^{app}} \frac{1}{[O]_0}$$

$$7. \quad v_{0,iT} = \frac{v_{max}[O]_0}{[O]_0 + K_M \left(1 + \frac{[T]_0}{K_{iT}}\right)} \Rightarrow \frac{1}{v_{0,iT}} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M \left(1 + \frac{[T]_0}{K_{iT}}\right)}{v_{max}} \frac{1}{[O]_0}$$

8. Les 3 représentations à tracer sont :

a) $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[O]_0}$

On en déduit (à partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue) : $v_{max} = 7,76 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_M = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) $\frac{1}{v_{0,iT}}$ en fonction de $\frac{1}{[O]_0}$

On en déduit (à partir du coefficient directeur de la droite obtenue) : $K_{iT} = 286 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) $\frac{1}{v_{0,iM}}$ en fonction de $\frac{1}{[O]_0}$

On en déduit (à partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue) : $v_{max}^{app} = 3,85 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_{iM} = 2,56 \times 10^5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On remarque que $v_{max}^{app} < v_{max}$, ce qui est attendu puisque le maltose est un inhibiteur

9. $K_{iM} \gg K_{iT} > K_M \Rightarrow \frac{1}{K_{iM}} \ll \frac{1}{K_{iT}} < \frac{1}{K_M}$: le substrat a la plus grande affinité pour l'enzyme ; le maltose est l'espèce qui a le moins d'affinité pour l'enzyme.

Exercice 3 : Décomposition thermique du DMSO

1. La vitesse initiale d'une réaction se calcule en déterminant la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe

$$[DMSO] = f(t), \text{ à } t = 0. \text{ En effet, } v_0 = -\left(\frac{d[DMSO]}{dt}\right)_{t=0}.$$

2. On utilise la méthode différentielle.

$$v_0 = k \cdot [DMSO]_0^p \Leftrightarrow \ln(v_0) = p \cdot \ln([DMSO]_0) + \ln(k)$$

On trace $\ln(v_0) = f(\ln([DMSO]_0))$.

Cette courbe est une droite de coefficient directeur p et l'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

Script :

Ligne 10 : $X = np.\log(DMSO0)$

Ligne 11 : $Y = np.\log(v0)$

Ligne 14 : $p = np.polyfit(X, Y, 1)$

Ligne 18 : $plt.plot(X, p[0]*X + p[1])$

3. On trace la courbe ci-dessus puis on effectue une régression linéaire à la calculatrice. La modélisation par une droite est excellente car les points sont visuellement alignés.

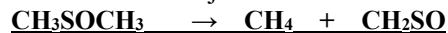
Le coefficient directeur donne $p = 1$.

L'ordonnée à l'origine donne $k = 9,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4. **(1) initiation ; (2) et (3) : propagation ou maillon de la chaîne ; (4) : terminaison ou rupture**

Il s'agit d'un mécanisme en chaîne car CH_3° est créé, détruit et régénéré.

5. On somme les étapes de propagation pour obtenir le bilan majeur.



6. AEQS (IR formé par une étape difficile et consommé par une étape facile)

$$- \text{CH}_3^\circ : v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \approx 0 \quad (1)$$

$$- \text{CH}_2\text{SOCH}_3^\circ : v_2 - v_3 - v_4 \approx 0 \quad (2)$$

En sommant (1) et (2) membre à membre, on obtient : $v_1 = 2v_4$

$$[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4[\bullet\text{CH}_3]} \quad (3)$$

7. On exprime la vitesse globale en choisissant **l'espèce du bilan majeur qui intervient le moins dans le mécanisme** : CH_4 par exemple.

$$v = \left(\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}\right) = k_2[\text{CH}_3^\circ] \cdot [\text{DMSO}]$$

En négligeant la vitesse de la réaction de terminaison devant celles des étapes de propagation, (2) devient : $k_2[\text{CH}_3^\circ] \cdot [\text{DMSO}] = k_3[\text{CH}_2\text{SOCH}_3^\circ]$ (2')

de (2') et (3), il vient : $[\text{CH}_3^\circ]^2 = k_1 k_3 / 2k_2 k_4$

Soit

$$v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}} \cdot [\text{DMSO}]$$

8. La réaction admet un ordre égal à 1 **en accord avec l'étude expérimentale**, au moins pour l'ordre initial (pas possible de conclure pour l'ordre courant).

$$9. \quad k_{\text{globale}} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}} \Rightarrow \ln k_{\text{globale}} = \frac{1}{2} (\ln k_1 + \ln k_2 + \ln k_3 - \ln k_4 - \ln 2)$$

$$\frac{d \ln k_{\text{globale}}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln k_1}{dt} + \frac{d \ln k_2}{dt} + \frac{d \ln k_3}{dt} - \frac{d \ln k_4}{dt} - 0 \right) \Rightarrow$$

$$E_a = \frac{1}{2} (E_{a_1} + E_{a_2} + E_{a_3} - E_{a_4})$$

10. Il s'agit de la méthode d'Euler où la dérivée est approximée par son taux d'accroissement.

Comme l'étape 2 est supposée difficile : $v_{\text{disp(DMSO)}} = v_1 = -\frac{d[\text{DMSO}]}{dt} = k_1[\text{DMSO}]$

Script : Ligne 22 : $\text{DMSO.append(DMSO[-1] - h*k1*DMSO[-1])}$

Exercice 4 : Gouttes de pluie

1. $\text{SO}_5^{\bullet-}$ est difficilement formé par l'acte (3) et facilement consommé par l'acte 4 ($k_4 \gg k_3$). Ainsi on peut appliquer l'AEQS à l'intermédiaire $\text{SO}_5^{\bullet-}$.
2. La vitesse volumique de la réaction vaut $v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = v_5$. En appliquant l'AEQS aux différents intermédiaires :

$$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} : v_4 - v_5 = 0$$

$$\text{SO}_3^{\bullet-} : v_1 - v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

$$\text{SO}_5^{\bullet-} : v_3 - v_4 = 0$$

On a donc $v_3 = v_4 = v_5$. Alors $v = v_3 = k_3[\text{SO}_3^{\bullet-}].[O_2]$. Il faut donc exprimer $[\text{SO}_3^{\bullet-}]$ en fonction des réactifs ou produits de la réaction. Grâce à l'AEQS sur $\text{SO}_5^{\bullet-}$, on peut isoler $[\text{SO}_3^{\bullet-}]$:

$$[\text{SO}_3^{\bullet-}] = \frac{k_1[\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}]}{k_2[\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}] + 2k_3[\text{O}_2]}$$

$$\text{Enfin on peut exprimer la vitesse de réaction } v : v = \frac{k_1 k_3 [\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}] + 2k_3[\text{O}_2]}$$

3. Si on néglige la concentration en Fe^{2+} par rapport à celle de O_2 alors le terme $k_2[\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}]$ devient négligeable devant le terme $2k_3[\text{O}_2]$. La vitesse s'exprime donc ainsi : $v = \frac{k_1}{2} [\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}]$
Cette expression est en effet indépendante de la concentration en dioxygène.

Exercice 5 : Réduction du fer (III) par la Vitamine C

1. Intermédiaires réactionnels : HAsc^- , $\text{HAsc}^\bullet$, $\text{Asc}^{\bullet-}$

Mécanisme en chaîne : chaque intermédiaire réactionnel est formé par un acte élémentaire et consommé dans un acte élémentaire ultérieur sans être régénéré.

2. L'équilibre 1 (étapes 1 et -1) est rapidement établi :

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[\text{H}_2\text{Asc}]_{eq} = k_{-1}[\text{H}^+]_{eq}[\text{HAsc}^-]_{eq} \Rightarrow \frac{[\text{H}^+]_{eq}[\text{HAsc}^-]_{eq}}{[\text{H}_2\text{Asc}]_{eq}C^0} = K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

3. AEQS applicable à un IR difficilement formé et facilement consommé. On ne peut pas appliquer l'AEQS à HAsc^- , car celui-ci est facilement formé (étape 1 rapide).

$$4. \quad v = \frac{d[\text{Asc}]}{dt} = v_4$$

AEQS :

$$\frac{d[\text{Asc}^{\bullet-}]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \approx 0$$

$$\frac{d[\text{HAsc}^\bullet]}{dt} = v_2 + v_{-3} - v_3 \approx 0$$

d'où $v_2 = v_4$

$$\text{On obtient } v = v_2 = k_2.[[\text{FeL}_6]^{3+}].[\text{HAsc}^-] = \frac{k_2.k_1.[[\text{FeL}_6]^{3+}].[\text{H}_2\text{Asc}]}{[\text{H}^+].k_{-1}}$$

Cette réaction n'admet pas d'ordre car l'ion H^+ , produit de la réaction, intervient dans l'expression de la vitesse.

5. $v = k.[[\text{FeL}_6]^{3+}].[\text{H}_2\text{Asc}]$ si on se place en milieu tamponné, ainsi $[\text{H}^+]$ sera constante. On pose la constante de vitesse $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}[\text{H}^+]} = \frac{k_2 K_1}{[\text{H}^+]}$.

La cinétique sera alors d'ordre 2 et la constante de vitesse k sera en $\text{L.mol}^{-1}.\text{temps}^{-1}$ ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans le SI)

6. D'après la loi d'Arrhénius, on obtient : $k_2 = A.e^{\frac{Ea_2}{RT}}$ d'où $\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea_2}{RT}$. La figure 3 montre l'évolution

de $\ln k_2 = f(1/T)$. La pente de cette droite vaut $-\frac{Ea_2}{R} = -2400 \text{ K}$, d'où $Ea_2 = 2400 \times 8 = 19,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette énergie

d'activation est raisonnablement élevée, permettant à la réduction du fer(II) de se dérouler dans une durée assez courte à température ordinaire.

Exercice 6 : Couplage de Suzuki

1. Catalyseur : PdL_2 . Précurseur du catalyseur : $\text{Pd}(\text{OAc})_2$



2. (a) $\text{PdL}_2 + \text{Ar-Br} = \text{PdL}_2\text{ArBr}$
 (b) $\text{PdL}_2\text{ArBr} + \text{NaOH} = \text{PdL}_2\text{Ar(OH)} + \text{NaBr}$
 (c) $\text{PdL}_2\text{Ar(OH)} + \text{R-B(OH)}_2 = \text{PdL}_2\text{RAr} + \text{B(OH)}_3$
 (d) $\text{PdL}_2\text{RAr} = \text{PdL}_2 + \text{Ar-R}$

3. PdL_2 $\text{NO}(\text{Pd}) = 0$
 PdL_2ArBr $\text{NO}(\text{Pd}) = +\text{II}$
 $\text{PdL}_2\text{Ar(OH)}$ $\text{NO}(\text{Pd}) = +\text{II}$
 PdL_2RAr $\text{NO}(\text{Pd}) = +\text{II}$

(a) : addition oxydante (d) : élimination réductrice

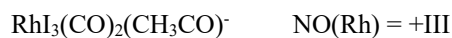
4. $\text{Ar-Br} + \text{NaOH} + \text{R-B(OH)}_2 = \text{Ar-R} + \text{NaBr} + \text{B(OH)}_3$

Exercice 7 : Cycles catalytiques couplés

1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

2. Catalyseurs : HI et $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$

3. $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$ $\text{NO}(\text{Rh}) = +\text{I}$



4. (a) : addition oxydante (c) : élimination réductrice

Exercice 8 : Etude de la synthèse du 3-sulfolène

1. Produit cinétique obtenu à la plus basse température : **C**

Produit thermodynamique obtenu à la plus haute température : **B**

2. Losange : A = réactif : concentration $\searrow$

Carré : B = produit thermodynamique : produit aux temps longs

Triangle : C = produit cinétique : produit aux temps courts

Exercice 9 : Traitement des eaux de piscine

1. La concentration en ozone étant constante, la loi de vitesse devient :

$$v = k[\text{O}_3]^a[\text{S}]^b = k_{app}[\text{S}]^b \text{ avec } k_{app} = k[\text{O}_3]^a$$

2. $v = -\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_{app}[\text{S}] \Rightarrow \int_{[\text{S}]_0}^{[\text{S}]} \frac{d[\text{S}]}{[\text{S}]} = -k_{app} \int_0^t dt \Rightarrow \ln\left(\frac{[\text{S}]}{[\text{S}]_0}\right) = -k_{app}t$

$$\Rightarrow [\text{S}] = [\text{S}]_0 \times \exp(-k_{app}t) \quad \text{avec } k_{app} = k[\text{O}_3]^a$$

3. Le tracé de $\ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right)$ en fonction du temps t donne des points s'alignant suivant une droite passant par l'origine comme le prévoit l'étude théorique en supposant un ordre partiel 1 par rapport au substrat. Les points expérimentaux sont répartis aléatoirement autour de la droite modèle comme le montre la valeur des résidus (par ailleurs le coefficient de corrélation est très proche de 1 : 0,9991), qui par ailleurs est faible. Ces résultats valident donc l'ordre 1.

La constante de vitesse apparente correspond à l'opposé de la pente de la droite modèle :

$$k_{app} = 0,0728 \text{ min}^{-1}$$

4. A $t = t_{1/2}$, $[S](t = t_{1/2}) = \frac{[S]_0}{2} \Rightarrow [S]_0 \times \exp(-k_{app}t_{1/2}) = \frac{[S]_0}{2} \Rightarrow -k_{app}t_{1/2} = -\ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$
AN : $t_{1/2} = 9,52 \text{ min}$
5. $t_{3/4}$ correspond au temps pour lequel : $[S](t = t_{3/4}) = \frac{[S]_0}{4} = 0,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
Graphiquement on estime : $t_{3/4}(\text{ozone}) \sim 20 \text{ min}$; $t_{3/4}(\text{UV}) \sim 180 - 200 \text{ min}$; $t_{3/4}(\text{Fenton}) \sim 0 - 5 \text{ min}$
Le procédé le moins coûteux est celui avec l'ozone : il est 2,4 fois moins cher que le procédé Fenton. Mais il est par contre plus de 4 fois plus lent que le procédé Fenton. En tenant compte à la fois des deux critères, le procédé Fenton semble donc le plus efficace. Le moins efficace des trois procédés est la méthode UV.
6. AEQS applicable aux IR formés lentement et consommés rapidement : après une courte période d'induction, on a dans ce cas : $\frac{d[\text{IR}]}{dt} \approx 0$
$$-\frac{d[\text{HO} \bullet]}{dt} = 0 = v_1 - v_3 - v_4 - v_5$$
$$\Rightarrow k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3[\text{S}][\text{HO} \bullet] - k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO} \bullet] - k_5[\text{Fe}^{2+}][\text{HO} \bullet] = 0$$
$$\Rightarrow [\text{HO} \bullet] = \frac{k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_3[\text{S}] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{Fe}^{2+}]}$$
7. $-\frac{d[\text{S}]}{dt} = v_2 + v_3 = k_2[\text{S}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_3[\text{S}][\text{HO} \bullet] \Rightarrow -\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_2[\text{S}][\text{H}_2\text{O}_2] + \frac{k_1k_3[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{S}]}{k_3[\text{S}] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{Fe}^{2+}]}$
8. La représentation graphique de A_0 en fonction de $[S]_0$ donne une droite. D'après l'expression $A_0 = [S]_0 \left(\frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{k_1k_3[\text{Fe}^{2+}]_0} \right) + \frac{k_5}{k_1k_3}$, on peut alors identifier le coefficient directeur de la droite : $a = \frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{k_1k_3[\text{Fe}^{2+}]_0}$ et son ordonnée à l'origine : $b = \frac{k_5}{k_1k_3}$.
$$b = \frac{k_5}{k_1k_3} \Rightarrow k_1 = \frac{k_5}{bk_3}$$
$$a = \frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{k_1k_3[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{\frac{k_5}{bk_3}k_3[\text{Fe}^{2+}]_0} = \frac{k_3 + \frac{k_4}{R}}{\frac{k_5}{b}[\text{Fe}^{2+}]_0} \Rightarrow k_3 = a \frac{k_5}{b} [\text{Fe}^{2+}]_0 - \frac{k_4}{R}$$

AN : $k_3 = 1,07 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_1 = 2,76 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
9. $k_3 \gg k_2$: l'oxydation du substrat S est beaucoup plus rapide avec le radical $\text{HO} \bullet$ qu'avec H_2O_2 . Les ions Fe^{2+} qui ont servi à former ce radical à partir de H_2O_2 (étape 1) jouent donc bien le rôle de catalyseur.
10. Le radical $\text{HO} \bullet$ est formé par l'étape 1 puis consommé par les étapes 3, 4 et 5. Or $k_1 \gg k_3, k_4$ (au moins un facteur 10) et $k_1 \approx 3,6k_5$. On peut donc raisonnablement penser que l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée au radical $\text{HO} \bullet$ est valide.
11. Ligne 33 : $y = y + h \cdot F(y, t)$
Ligne 34 : $t = t + h$
12. La figure 4 montre qu'il y a une adéquation correcte entre le modèle proposé et les points expérimentaux. Cette adéquation semble meilleure aux temps courts. Malgré tout on peut supposer que la modélisation proposée de la dégradation du substrat par la réaction de Fenton n'est pas tout à fait correcte ou incomplète.