

## PCSI TD Cinétique chimique n° 3 : Chapitre 3 mécanismes réactionnels

### Ce qu'il faut connaître :

- Notion d'acte élémentaire et propriétés des actes élémentaires (molécularité, loi de Van't Hoff).
- Notions d'intermédiaire réactionnel et d'état de transition.
- Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) et ses conditions d'application.
- Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AEC) et ses conditions d'application.
- Effet d'un catalyseur sur une réaction chimique et illustration sur le profil réactionnel.

### Ce qu'il faut savoir faire :

- Tracer et commenter des profils réactionnels.
- Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme ou sur un profil réactionnel.
- Ecrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire et la vitesse de formation d'une espèce apparaissant dans plusieurs actes élémentaires.
- Retrouver l'expression de la loi de vitesse d'une réaction à partir de son mécanisme en utilisant les approximations adéquates.

### Erreurs à éviter et conseils

Erreur à éviter : Dans les exercices liés à ce chapitre, le plus délicat est de ne pas « se perdre » : bien réfléchir à ce que l'on cherche, et utiliser les approximations adéquates pour y arriver. Essayer de calculer « intelligemment » : ne pas perdre de vue l'objectif des calculs, et analyser la situation avant de se jeter tête baissée dans les calculs.



### Quelles approximations utiliser pour simplifier une loi de vitesse ?

- **L'approximation de l'étape cinétiquement déterminante** s'il s'agit d'un mécanisme par stade et que l'énoncé le suggère.
- **L'approximation des états quasi-stationnaires**, appliquée aux intermédiaires réactionnels qui sont formés difficilement et consommés facilement (en pratique, l'AEQS sera applicable à tous les IR, sauf si l'énoncé dit explicitement le contraire). Conseil : Lorsqu'il ne s'agit pas d'un mécanisme par stade, il est conseillé d'appliquer l'AEQS à **tous les IR** pour constituer un système d'équations. Simplifier ce système au maximum avant de remplacer les vitesses par leurs expressions.

**Astuce : faire la somme de tous les AEQS permet souvent de simplifier le système.**

- Le cas du **prééquilibre rapide** si la première étape est renversable et est très facile dans les deux sens.

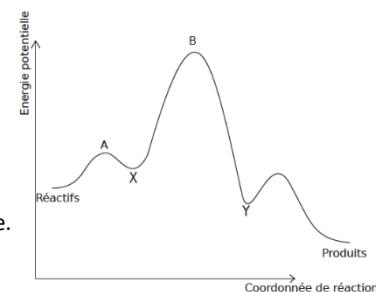
### Exercice 1 : Vrai ou faux ?

#### 1) Propriétés des actes élémentaires

- L'équation bilan  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$  peut modéliser un acte élémentaire.
- L'équation bilan  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  peut modéliser un acte élémentaire.
- Une réaction qui suit la loi de Van't Hoff est un acte élémentaire.
- Un acte élémentaire suit la loi de Van't Hoff.

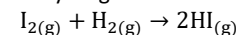
#### 2) Soit la réaction dont le profil énergétique est ci-contre :

- Cette réaction se déroule en trois actes élémentaires.
- A est un intermédiaire réactionnel.
- Y est un intermédiaire réactionnel.
- C est un état de transition.
- La deuxième étape est l'étape cinétiquement déterminante.
- On peut appliquer l'AEQS à X.

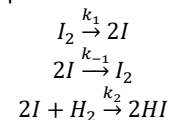


### Exercice 2 : Synthèse de l'iodure d'hydrogène

Soit la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène :



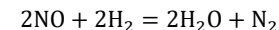
En 1967, J.H. Sullivan montra que cette réaction n'est pas un acte élémentaire. Il proposa alors le mécanisme suivant qui comporte une étape trimoléculaire :



- Déterminer la vitesse de formation de HI en fonction des concentrations des réactifs et des produits dans l'hypothèse de ce mécanisme.
- A quelle condition cette loi de vitesse admet un ordre deux ? Discuter de l'approximation faite.

### Exercice 3 : Réduction du monoxyde d'azote

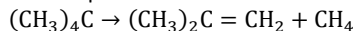
On considère la réaction :



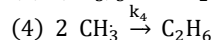
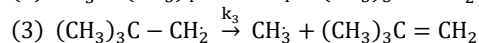
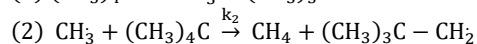
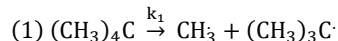
- Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.
- On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :
  - $2NO = N_2O_2$ , équilibre très rapidement établi ; constante d'équilibre  $K^o$  (on considère que les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont très grandes, donc l'équilibre chimique est établi à tout instant).
  - $N_2O_2 + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O_2$ , étape très difficile de constante de vitesse  $k_2$ .
  - $H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O$ , étape facile.
- Dessiner un profil énergétique pour cette réaction en prenant en compte toutes les informations.
- Déduire de ce mécanisme l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction des concentrations  $[NO]$  et  $[H_2]$ . Quel est l'ordre de la réaction ?

### Exercice 4 : Pyrolyse du néopentane

On étudie la réaction de pyrolyse du néopentane vers 500-570 °C :



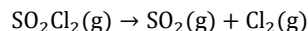
On propose le mécanisme suivant :



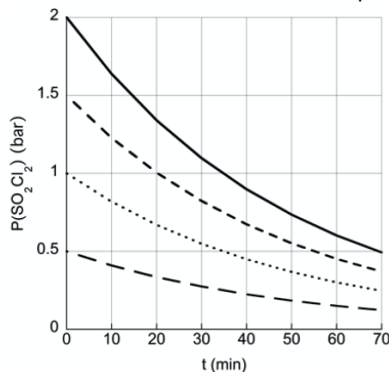
- En supposant la vitesse de (1) négligeable devant celle de (2), montrer qu'on retrouve un ordre  $\frac{3}{2}$  pour la réaction (on assimilera la vitesse de réaction à la vitesse de disparition du néopentane  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  que l'on notera N).
- Sachant que les énergies d'activation des processus (2) et (4) valent respectivement  $E_{a,2} = 41,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $E_{a,4} = 16,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et que l'énergie d'activation de la réaction globale vaut  $E_a = 216,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculer  $E_{a,1}$ . L'ordre de grandeur obtenu était-il prévisible ?

### Exercice 5 : Dissociation du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  est un composé peu stable qui se dissocie totalement à haute température en dioxyde de soufre et en dichlore :

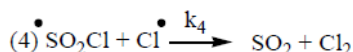
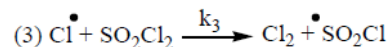
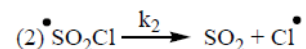
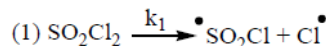


- On donne ci-dessous le graphe retraçant l'évolution de la pression partielle  $P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$  en fonction du temps pour différentes pressions initiales en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  à une température donnée.



- A l'aide des courbes, déterminer le temps de demi-réaction pour chaque expérience.
- En déduire l'ordre de la réaction.

- Pour cette réaction, le mécanisme suivant est proposé :



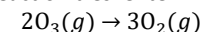
En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels, déduire la loi de vitesse et conclure sur l'ordre de la réaction.

## DU TD AU DS

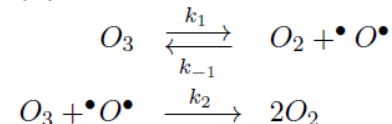
### Exercice 6 : Décomposition de l'ozone atmosphérique

L'ozone est une variété de l'oxygène instable à température ambiante. Il est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre, formant dans la stratosphère une couche d'ozone entre 13 et 40 km d'altitude qui intercepte plus de 97 % des rayons ultraviolets du Soleil. Le but de cet exercice est d'étudier le mécanisme de décomposition de l'ozone et l'influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) utilisés dans plusieurs secteurs industriels sur cette décomposition.

- L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :

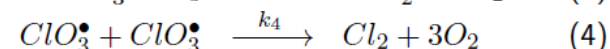
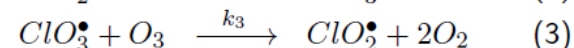
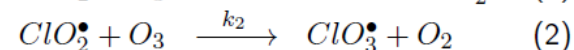
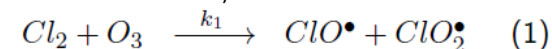


On propose le mécanisme suivant :



- Quel est le problème actuel lié à la décomposition de l'ozone ?
- Identifier le(s) intermédiaire(s) réactionnel(s) dans le mécanisme précédent.
- En considérant que l'on peut appliquer l'AEQS aux intermédiaires réactionnels, déterminer la vitesse globale de la réaction en fonction de  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{O}_3]$  et des constantes de vitesse.
- Pourquoi peut-on dire que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction ?

- Il y a une vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les CFC d'accroître cette destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore. Le mécanisme proposé est le suivant (le radical  $\text{ClO}\cdot$  formé dans (1) se détruit sans participer à la suite de la réaction) :



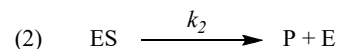
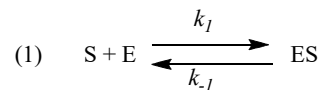
- Déterminer l'expression de la vitesse de disparition de l'ozone (le mécanisme n'étant pas complet, il n'est pas possible d'appliquer l'AEQS à  $\text{ClO}\cdot$ ).
- Montrer que, moyennant une approximation que l'on précisera, la vitesse de décomposition de l'ozone peut s'écrire :

$$v_{\text{disp},\text{O}_3} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}$$

- Qu'appelle-t-on catalyseur ? Expliquer à l'aide d'un schéma énergétique son mode d'action. Justifier le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.
- La réaction vérifie la loi d'Arrhenius. En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.

### Exercice 7 : Cinétique enzymatique

Le mécanisme de réaction avec l'action de la levure peut être modélisé par la catalyse enzymatique. On considère la réaction S (substrat) = P (produit) catalysée par l'enzyme E et on admet que le mécanisme est le suivant :



L'espèce notée ES est appelé complexe enzyme substrat.

1. D'après le mécanisme proposé ci-dessus, exprimer  $v$ , la vitesse de formation du produit P.
2. En notant  $[E]_0$  la valeur initiale de la concentration en enzyme, écrire l'équation traduisant la conservation totale de l'enzyme au cours de la réaction.
3. Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires au complexe enzyme-substrat. En utilisant la question précédente, en déduire une expression de la concentration en complexe enzyme substrat en fonction de  $[E]_0$ ,  $[S]$  et des constantes.

4. On appelle constante de Michaelis et on note  $K_M$ , l'expression  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ . Exprimer alors

$v$  en fonction de  $[E]_0$ ,  $K_M$ ,  $k_2$  et  $[S]$ .

5. On appelle  $v_{\max} = k_2[E]_0$ . Expliquer pourquoi il s'agit d'une vitesse maximale.

L'expression de la vitesse obtenue à la question Q31 permet de construire deux modèles. Ces modèles permettent de tracer des courbes qui deviennent des droites lorsqu'ils sont validés.

6. Exprimer  $\frac{1}{v}$  et montrer qu'en traçant  $\frac{1}{v}$  en fonction de  $\frac{1}{[S]}$ , on peut valider le modèle.

7. Montrer que l'expression obtenue à la question Q31 peut se mettre sous la forme :

$$v = v_{\max} - \frac{K_M v}{[S]}$$

Montrer alors qu'en traçant  $v$  en fonction de  $\frac{v}{[S]}$ , on peut également valider

le modèle.

#### Étude expérimentale

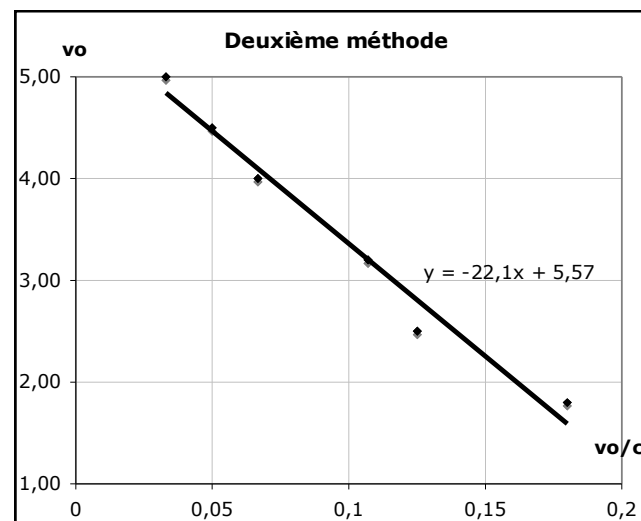
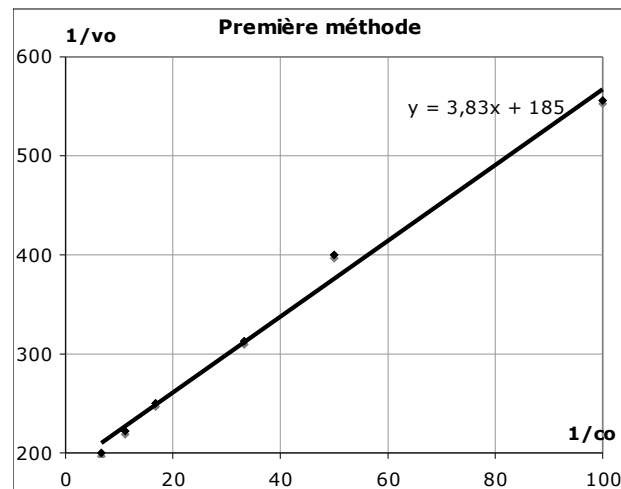
La méthode utilisée consiste à étudier différents systèmes en faisant varier la quantité initiale de substrat (ici le glucose) et en déterminant les vitesses initiales d'apparition du produit (ici l'éthanol gazeux).

8. Comment détermine-t-on pratiquement, la vitesse initiale de la réaction étudiée ici ?

On a réalisé la conversion du glucose à 39 °C et obtenu les résultats suivants :

$v_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,80	2,50	3,20	4,00	4,50	5,00
$c_0$ (glucose) (mmol.L <sup>-1</sup> )	10,0	20,0	30,0	60,0	90,0	150
$1/v_0$ (mol <sup>-1</sup> .L.s)	556	400	313	250	222	200
$1/c_0$ (glucose) (mol <sup>-1</sup> .L)	100	50,0	33,3	16,7	11,1	6,67
$v_0/c_0$ (s <sup>-1</sup> )	0,18	0,125	0,107	0,0667	0,05	0,033

Les deux courbes obtenues sont données ci-dessous.



9. À partir de la première méthode, déterminer les valeurs de  $K_M$  et  $v_{\max}$  à 39 °C pour cette réaction.

10. À partir de la deuxième méthode, déterminer les valeurs de  $K_M$  et  $v_{\max}$  à 39 °C. Les résultats sont-ils compatibles avec ceux de la question précédente ?