

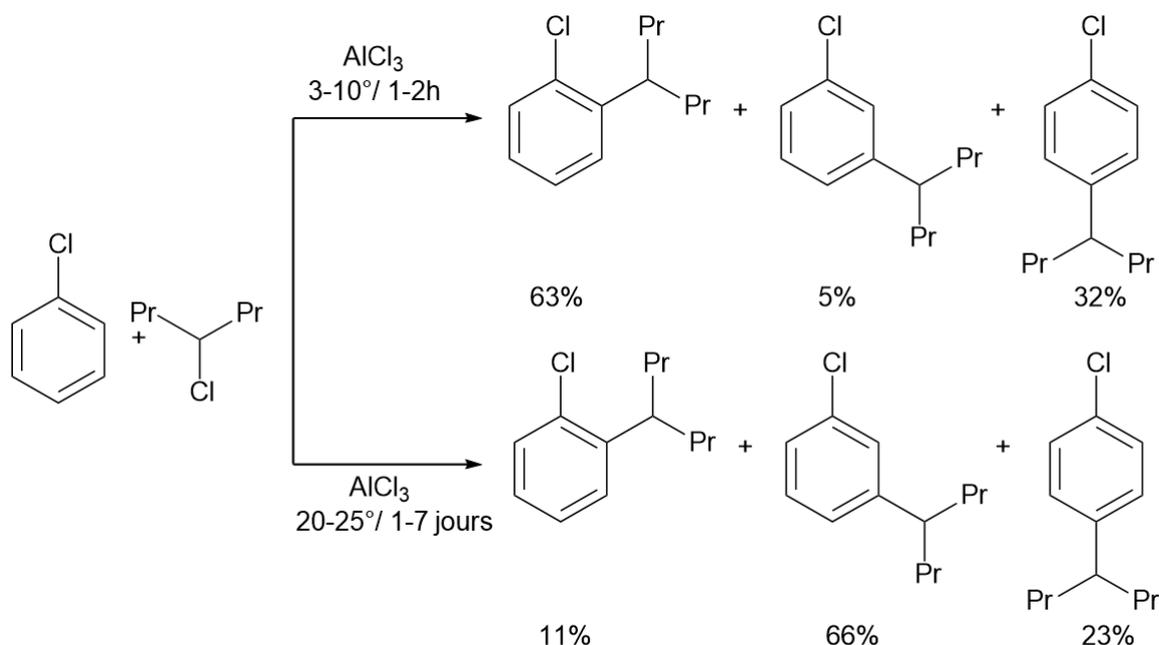
# TD T4 : Étude cinétique des mécanismes réactionnels

## Application directe du cours

### Exercice 1: Contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique



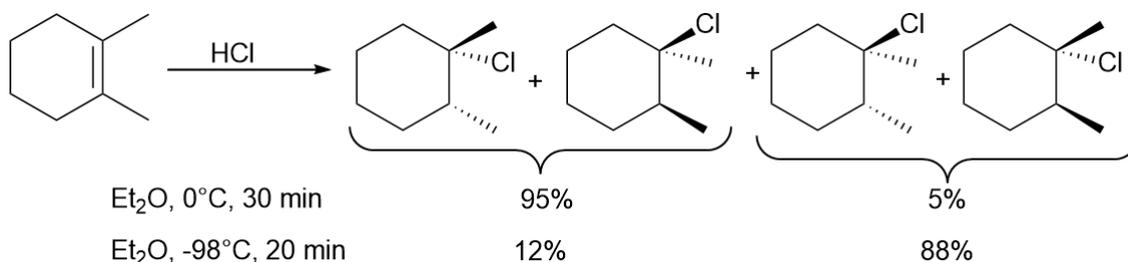
Pour la réaction suivante, Proposer le profil réactionnel simplifié  $E_p = f(c.r)$  de la réaction suivante.



### Exercice 2: Hydrochloration du diméthylhexène



On étudie la réaction d'hydrochloration suivante :

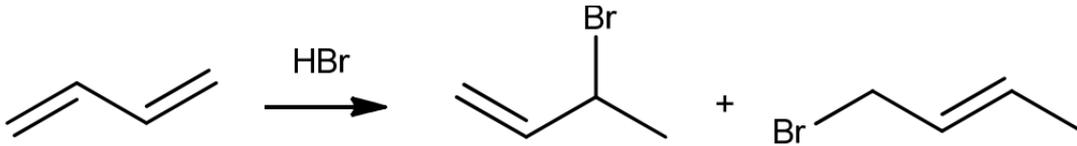


Justifier que le changement de conditions expérimentales entraîne un changement de sélectivité.

### Exercice 3: Addition du bromure d'hydrogène



On étudie la réaction suivante :



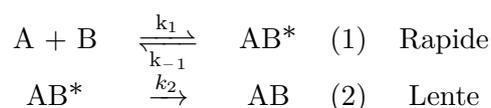
Température (°C)	Durée (heures)	% 2-bromobutan-3-ène	% 1-bromobutan-2-ène
- 78	3	81	19
0	1,5	62	48
20	1,5	44	56
20	240	13	87
100	5 min	13	87

- 1) Proposer un mécanisme en deux étapes (cela ne compte pas les formes mésomères) pour l'obtention de chacun des produits.
- 2) Identifier le produit cinétique et le produit thermodynamique grâce à des arguments expérimentaux.
- 3) Identifier le produit cinétique et le produit thermodynamique grâce à des arguments théoriques (besoin de O3 pour répondre).

#### Exercice 4: Étude de l'association de deux brins d'ADN



L'ADN est a priori sous forme de double hélice dans le corps, c'est-à-dire que deux brins complémentaires d'ADN s'associent en une seule entité. Soit A et B deux brins complémentaires. On propose le mécanisme suivant pour modéliser leur association :



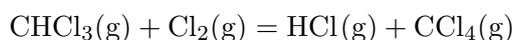
$AB^*$  est une association instable entre A et B, intermédiaire dans la formation de la double hélice stable AB.

- 1) Déterminer le bilan de la réaction.
- 2) Déterminer la loi de vitesse d'association de A et B en AB.

#### Exercice 5: Chloration du chloroforme



On étudie la chloration du chloroforme en phase gazeuse selon :



On propose le mécanisme suivant :



M désigne n'importe quelle molécule permettant de réaliser un choc permettant l'acte élémentaire.

- 1) Identifier la nature du mécanisme en le justifiant.
- 2) En précisant la ou les approximations utilisées, déterminer la concentration des intermédiaires réactionnels.
- 3) Déterminer la loi de vitesse associée à ce mécanisme. Préciser si la réaction admet un ordre.
- 4) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction en fonction de celles des étapes élémentaires.

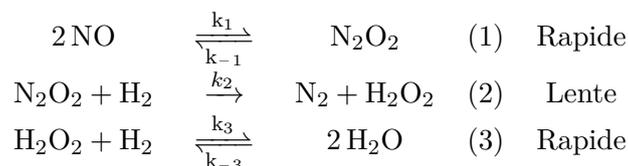
## Pour réfléchir un peu plus

### Exercice 6: Réduction du monoxyde d'azote



On considère la réaction de réduction du monoxyde d'azote en diazote par le dihydrogène.

- 1) Proposer l'équation bilan de cette réaction.
- 2) Cette écriture est-elle un acte élémentaire ?
- 3) On suppose le mécanisme suivant :



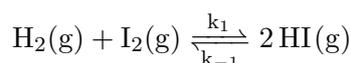
Écrire la loi de vitesse de chaque étape et exprimer les vitesses d'apparition de chaque espèce.

- 4) Exprimer la concentration en  $\text{N}_2\text{O}_2$  en fonction de celle en  $\text{NO}$ .
- 5) Déterminer l'ordre partiel de réaction du dihydrogène et du monoxyde d'azote.

### Exercice 7: Etude d'une réaction équilibrée



On étudie l'équilibre de Bodenstein caractérisé par le bilan :



Cette réaction est renversable, c'est à dire qu'elle peut se produire dans les deux sens. On admet qu'elle est d'ordre 1 pour  $\text{I}_2$  et d'ordre 1 pour  $\text{H}_2$  dans le sens direct (constante  $k_1$ ) et d'ordre 2 par rapport à  $\text{HI}$  dans le sens indirect (constante  $k_{-1}$ ). On donne, pour deux expériences réalisées à la même température, les concentrations des trois espèces :

Expèces	$\text{I}_2$	$\text{H}_2$	$\text{HI}$	Expèces	$\text{I}_2$	$\text{H}_2$	$\text{HI}$
$\text{C}(t = 0 \text{ s}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,25	0,25	0	$\text{C}(t = 0 \text{ s}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0	0,5
$\text{C}(t = 20 \text{ s}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,24	?	?	$\text{C}(t = 20 \text{ s}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	?	?

(a) Expérience 1 (b) Expérience 2

- 1) En explicitant les approximations utilisées,, déterminer les deux constantes de vitesse  $k_1$  et de  $k_{-1}$ .
- 2) En déduire la constante thermodynamique de la réaction et l'état d'équilibre dans chacun des deux cas.

### Exercice 8: Synthèse du phosgène



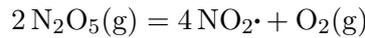
On considère la réaction de synthèse du phosgène  $\text{COCl}_2$  selon le mécanisme suivant :



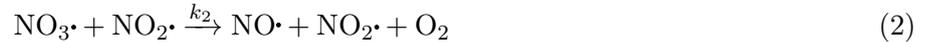
- 1) Préciser le bilan et identifier la nature du mécanisme.
- 2) Exprimer la vitesse de la réaction en fonction des concentrations des réactifs et des constantes cinétiques nécessaires.

**Exercice 9: Décomposition du pentaoxyde d'azote**

On considère la réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote selon l'équation-bilan :



Expérimentalement, on trouve un ordre partiel 1 pour le pentaoxyde d'azote. On propose le mécanisme suivant :



Montrer que le mécanisme est cohérent avec les observations expérimentales et déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

**Données :**

$$- \frac{k_{-1}}{k_2} = 1,4 \cdot 10^3$$

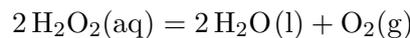
$$- E_{a,-1} \simeq 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$- E_{a,1} = 88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

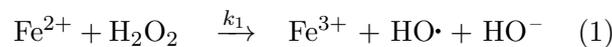
$$- E_{a,2} = 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Exercice 10: Décomposition du peroxyde d'hydrogène**

On considère la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène :



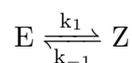
Cette réaction est accélérée en présence d'ion fer II et alors on propose le mécanisme suivant :



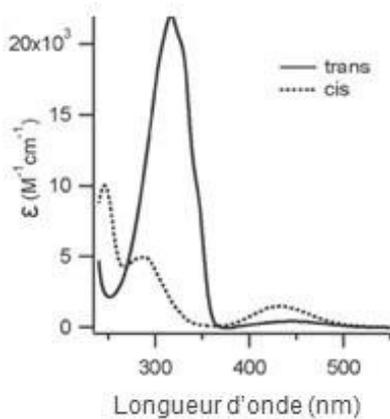
- 1) Identifier la nature du mécanisme.
- 2) En notant  $v_i$  la vitesse de l'étape  $i$ , donner pour chaque étape le lien entre la vitesse de cette étape et les concentrations des espèces adéquates.
- 3) Pour les espèces consommées à un moment, exprimer la dérivée de leur concentration en fonction des vitesses des étapes.
- 4) Expliquer ce qu'est l'AEQS et donner les relations que l'on peut obtenir ici.
- 5) En déduire la concentration des intermédiaires réactionnels en fonction des concentrations et des constantes de vitesse des autres espèces.
- 6) Identifier le rôle de  $\text{Fe}^{2+}$ .
- 7) En déduire la loi de vitesse en fonction des concentrations. La vitesse admet-elle un ordre ?

**Exercice 11: Etude de l'azobenène**

On étudie l'azobenzène  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$  qui peut exister sous deux configurations : Z (cis) ou E (trans). Dans le cyclohexane sous irradiation UV, ces deux configurations sont en équilibre selon :



Le spectre d'absorbance de ces deux composés est le suivant :



On obtient les résultats suivants lorsque l'on étudie une solution initiale de E uniquement :

t (s)	0	15	30	60
A	0.765	0.695	0.625	0.517
t (s)	90	120	150	∞
A	0.432	0.367	0.317	0.138

- 1) A quelle longueur d'onde est-il judicieux de travailler pour obtenir les résultats du tableau. On considérera par la suite que seule la forme E absorbe.
- 2) Déterminer l'équation différentielle vérifiée par x, l'avancement volumique de la réaction.
- 3) Résoudre l'équation différentielle et déterminer x en fonction des constantes cinétiques et de  $x_f$ .
- 4) Montrer que :

$$\ln \left( \frac{A_o - A_f}{A - A_f} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

- 5) Déterminer la valeur numérique de  $k_1 + k_{-1}$ .
- 6) En déduire la valeur de  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

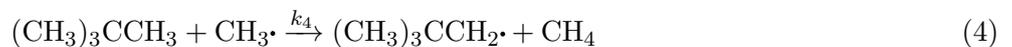
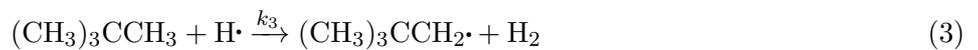
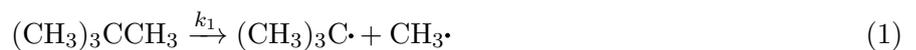
### Exercice 12: Craquage du néopentane



On considère le craquage du néopentane dont le bilan est le suivant :



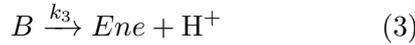
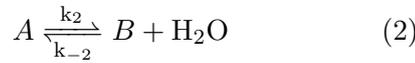
On propose le mécanisme suivant :



- 1) Justifier qu'il s'agisse d'un mécanisme en chaîne et préciser les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison.
- 2) Identifier les intermédiaires de réaction. Auxquels peut-on appliquer l'AEQS ?
- 3) Exprimer les relations issues des AEQS que l'on peut écrire.
- 4) Déterminer la loi de vitesse de chaque acte élémentaire.
- 5) Exprimer la loi de vitesse globale en fonction des vitesses des étapes 1 et 4.
- 6) En déduire la loi de vitesse globale en fonction de  $k_1$ ,  $k_4$ ,  $k_6$  et de la concentration en  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$ .

**Exercice 13: Déshydratation du cyclohexanol**

On étudie la réaction de déshydratation du cyclohexanol  $C_6H_{12}O$  en cyclohexène dans le cyclohexanol avec un léger ajout d'acide concentré. On notera *Ol* le cyclohexanol et *Ene* le cyclohexène. On propose le mécanisme suivant :

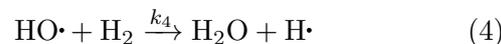
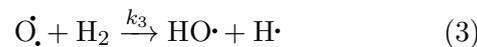
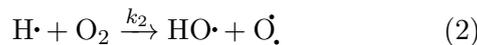


On précise que l'étape 1 est un équilibre rapide, que l'étape 2 est lente dans le sens direct mais rapide dans le sens inverse et que l'étape 3 est rapide et non inversable.

- 1) Donner l'équation bilan de la réaction chimique.
- 2) Sachant que A et B ont pour formule brute respectives  $C_6H_{13}O^+$  et  $C_6H_{11}^+$ , proposer une structure pour chacun d'eux.
- 3) Représentez le diagramme  $E_p = f(c_r)$  correspondant à ce mécanisme, en tenant compte des indications.
- 4) Qualifier le rôle dans ce mécanisme de  $H^+$ , A et B.
- 5) Préciser les approximations que l'on peut appliquer dans ce mécanisme.
- 6) Déterminer l'expression de la vitesse de cette réaction.
- 7) En supposant que l'on ne peut plus appliquer l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, trouver l'expression de la vitesse globale.
- 8) La réaction globale admet-elle un ordre ?

**Exercice 14: Synthèse de l'eau**

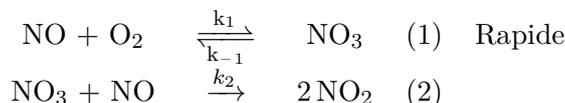
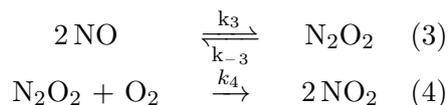
On considère la synthèse de l'eau à partir de dioxygène et de dihydrogène sur une paroi adsorbante. La réaction s'effectue en phase gazeuse dans une enceinte fermée de volume  $V$ . On suppose le mécanisme suivant :



- 1) Déterminer l'équation bilan de la réaction.
- 2) Exprimer les vitesses de chaque étape.
- 3) Déterminer les relations issues de l'AEQS.
- 4) Déterminer la loi de vitesse globale.
- 5) On considère un mélange initiale stœchiométrique. Montrer qu'il y a risque d'emballement de la réaction pour une certaine concentration et la déterminer.
- 6) Déterminer la pression initiale telle que, dans des conditions stœchiométriques, la réaction soit explosive.

**Exercice 15: Oxydation du monoxyde d'azote**

Le monoxyde d'azote NO gazeux s'oxyde spontanément en présence de dioxygène en dioxyde d'azote gazeux. Des études montrent que l'ordre partiel de NO est 2 et l'ordre partiel de O<sub>2</sub> est 1. On propose deux mécanismes pour cette transformation :

**Mécanisme 1 :****Mécanisme 2 :**

On précise que N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est difficilement formé et facilement consommé.

- 1) Déterminer le bilan de la réaction étudiée.
- 2) Déterminer la loi de vitesse du mécanisme 1.
- 3) Déterminer la loi de vitesse du mécanisme 2.
- 4) Conclure sur le ou les mécanismes impliqués.

**Exercice 16: Nitration du benzène**

On considère la réaction de nitration du benzène dans l'eau dont le bilan est ci-dessous :

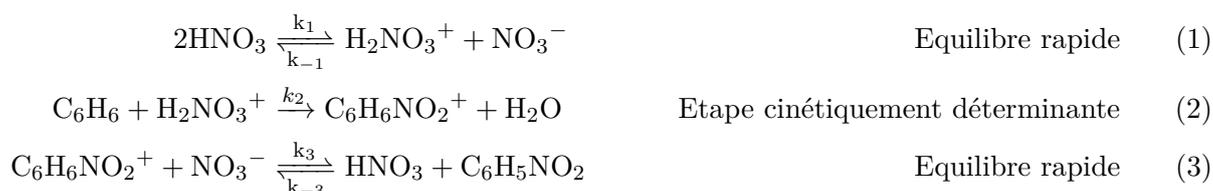


On précise que pour tous les mécanismes, on considère comme établi l'équilibre :

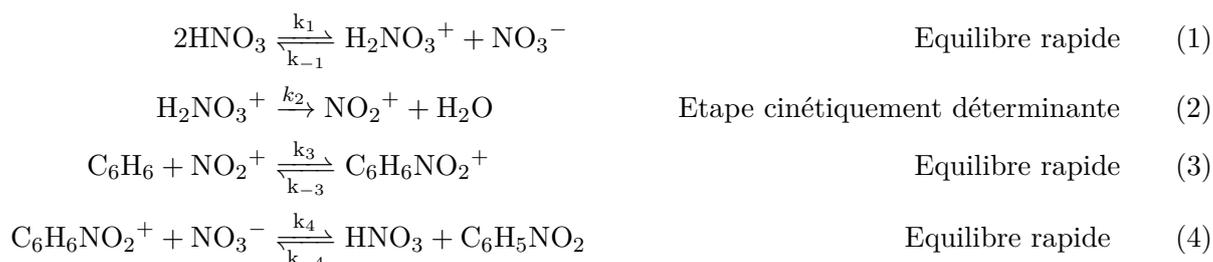


On peut proposer trois mécanismes différents pour une réaction en solvant organique :

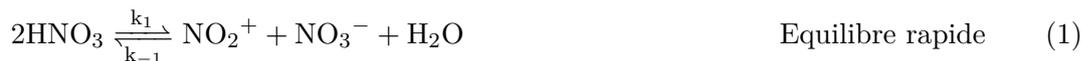
1)



2)



3)

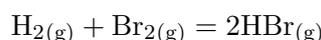


On montre expérimentalement que la réaction est d'ordre zéro par rapport au benzène. Identifier le bon mécanisme.

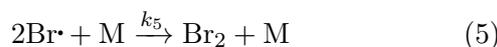
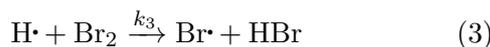
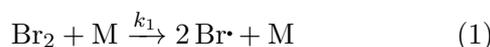
### Exercice 17: Synthèse du bromure d'hydrogène



En 1906, Bodenstein étudie la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène en phase gazeuse HBr. L'équation-bilan de cette réaction est la suivante :



On propose le mécanisme suivant :



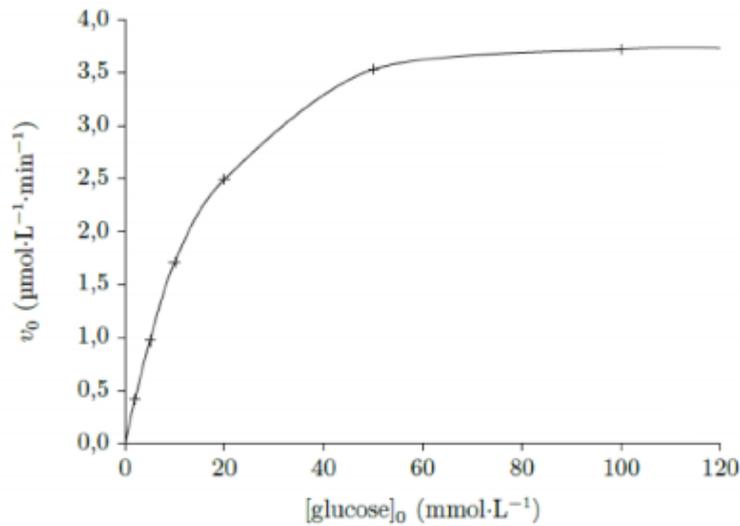
M est une molécule quelconque présente dans le milieu qui permet de faire le choc efficace aboutissant à l'étape élémentaire dans laquelle elle est mentionnée. On suppose la concentration totale en molécule constante et on note [M] celle-ci.

Déterminer la vitesse de la réaction globale. Cette réaction admet-elle un ordre ?

### Exercice 18: Modèle de Mickaelis-Menten



À 20°C et en solution à pH tamponné égal à 7, on détermine expérimentalement, pour différentes concentrations initiales en glucose, la vitesse initiale  $v_o$  de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase. Elle est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose, c'est-à-dire en quantités bien inférieures. La courbe tracée ci-dessous représente l'évolution de la vitesse initiale de cette réaction. La concentration en dioxygène dissous reste constante.

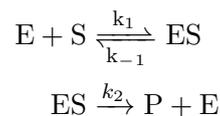


Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration initiale de glucose

On donne les valeurs associées dans ce tableau :

$[S]_o$ en $\text{mmol.L}^{-1}$	2.0	5.0	10	20	50	100
$v_o$ en $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	0.42	0.97	1.71	2.49	3.53	3.72

On propose le mécanisme suivant pour décrire l'oxydation du glucose en acide gluconique :



ES désigne le complexe enzyme-substrat formé au cours de la réaction. Il s'agit de l'association du glucose sur la glucose oxydase. Le modèle proposé suppose que la formation du complexe ES est difficile alors que la réaction de ce complexe est facile.

- 1) Préciser pourquoi on peut introduire l'enzyme en très faible quantité.
- 2) Quelle approximation peut-on appliquer d'après le modèle proposé ?
- 3) Justifier précisément et succinctement que l'on peut écrire :

$$[E]_o = [E] + [ES]$$

- 4) Exprimer la concentration de ES en fonction des constantes cinétiques, de  $[E]_o$  et  $[S]$ .
- 5) Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction est de la forme :

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

Préciser les expressions de  $v_{max}$  et  $K_m$ .

- 6) On constate expérimentalement que pour une concentration initiale donnée de glucose, la vitesse initiale de la réaction est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme. Cela est-il vérifié dans ce modèle ?
- 7) On constate expérimentalement que pour une concentration totale d'enzyme fixée et dans le cas d'une faible concentration initiale de glucose, alors la vitesse initiale de la réaction est proportionnelle à la quantité initiale de glucose. Préciser ce que signifie *une faible concentration initiale de glucose*.
- 8) On constate expérimentalement que pour une concentration totale d'enzyme fixée et dans le cas d'une forte concentration initiale de glucose, alors la vitesse initiale ne dépend plus de la concentration initiale de glucose. Préciser ce que signifie *une forte concentration initiale de glucose*.

- 9) Proposer une valeur approché à  $v_{max}$  d'après les données fournies.
- 10) Exprimer  $\frac{1}{v_o}$  en fonction de  $\frac{1}{[S]_o}$ .
- 11) Proposer une régression linéaire judicieuse pour vérifier si la relation exprimée dans la question précédente est validée d'après les résultats expérimentaux.
- 12) En déduire une valeur approchée de  $K_m$  et de  $v_{max}$ .

### Exercice 19: Cinétique de réduction de l'ozone

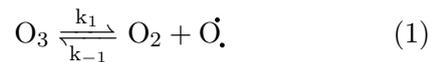


L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone  $O_3$ . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre. Le but de cette exercice est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone en présence et en absence de chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » dans la couche d'ozone).

- 1) Proposer une équation de réduction de l'ozone en dioxygène.

#### Réduction sans catalyseur

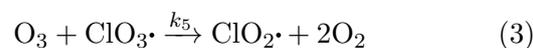
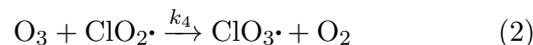
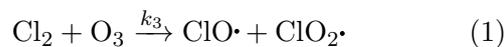
En l'absence de catalyseur, on propose le mécanisme suivant pour la réduction de l'ozone :



- 2) Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction des concentrations en dioxygène et en ozone ainsi que des constantes de vitesse.
- 3) Justifier le fait que le dioxygène soit un inhibiteur.

#### Réduction en présence de dichlore

Il y a une petite vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les C.F.C. d'accroître cette destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore, sous-produit de la dégradation des CFC. On propose alors le mécanisme suivant :



On précise que  $ClO\cdot$  se décompose dans des étapes non mentionnées ici.

- 4) Rappeler les différentes étapes, ainsi que leur signification, que comporte un mécanisme de réaction en chaîne. Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé.
- 5) Établir la loi de vitesse pour ce mécanisme. Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.