

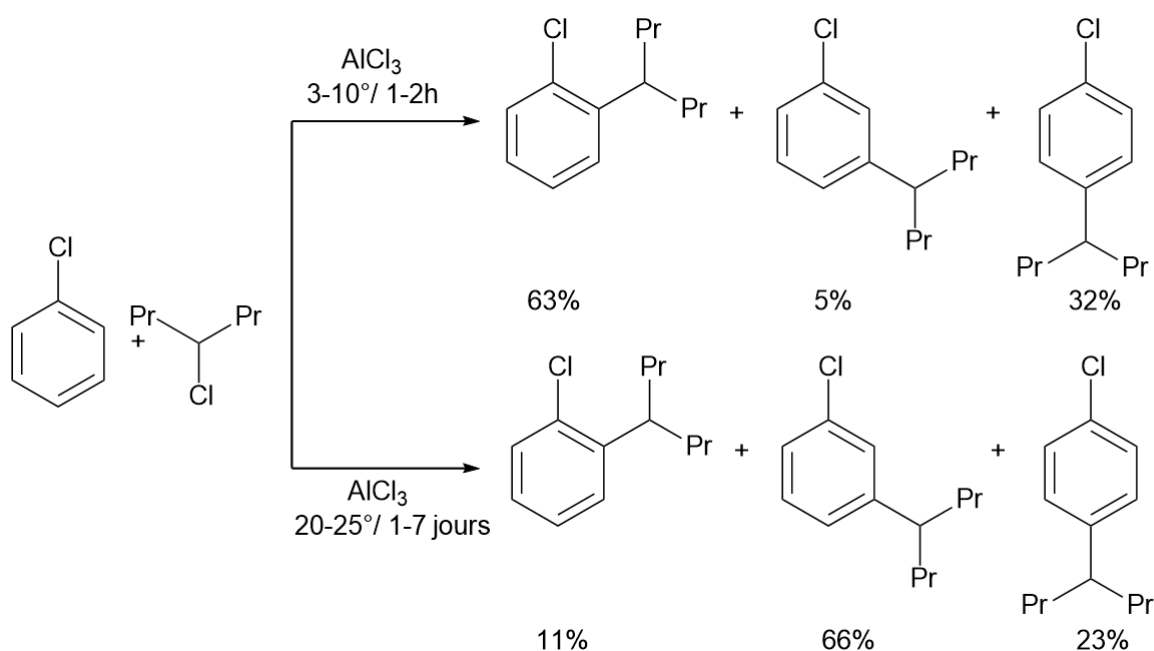
TD T4 : Étude cinétique des mécanismes réactionnels

Application directe du cours

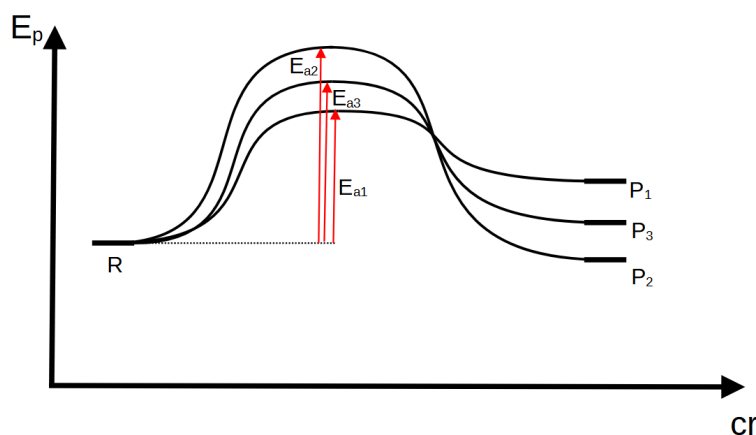
Exercice 1: Contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique



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



Il s'agit de régiosélectivité. Les produits 1 et 3 sont les produits cinétiques. Le produit 2 est le produit thermodynamique. Le profil réactionnel est :



Pour tracer ce profil, on note P_1 , P_2 et P_3 les trois produits dans l'ordre d'apparition. Alors :

- On a aucune indication sur la position relative des produits P_1 , P_2 et P_3 par rapport à R .
- Les produits sont classés par ordre d'énergie relative $P_1 > P_2 > P_3$ d'après l'expérience associée

au contrôle thermodynamique.

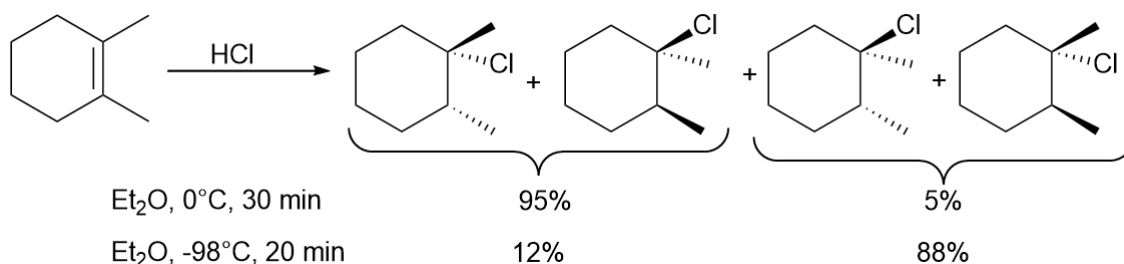
— Les énergies d'activation conduisant à P_1 , P_2 et P_3 , notées Ea_1 , Ea_2 et Ea_3 vérifient :

$$Ea_1 < Ea_2 < Ea_3$$

Exercice 2: Hydrochloration du diméthylhexène

■■■□□

On étudie la réaction d'hydrochloration suivante :



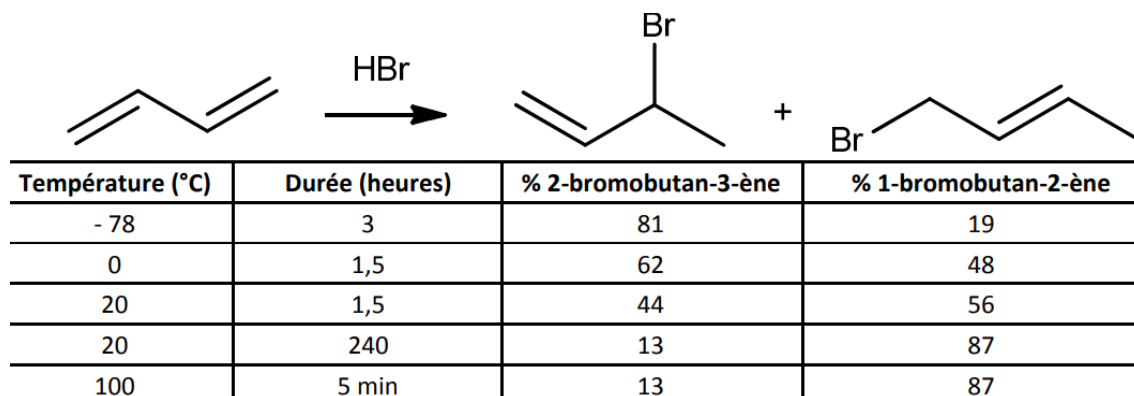
Justifier que le changement de conditions expérimentales entraîne un changement de sélectivité.

Pour la réaction à 0°C , on se place sous contrôle thermodynamique. On obtient alors le produit le plus stable qui minimise la gêne stérique entre les deux groupes méthyle. Dans l'autre cas, on se place en contrôle cinétique et on obtient le produit cinétique.

Exercice 3: Addition du bromure d'hydrogène

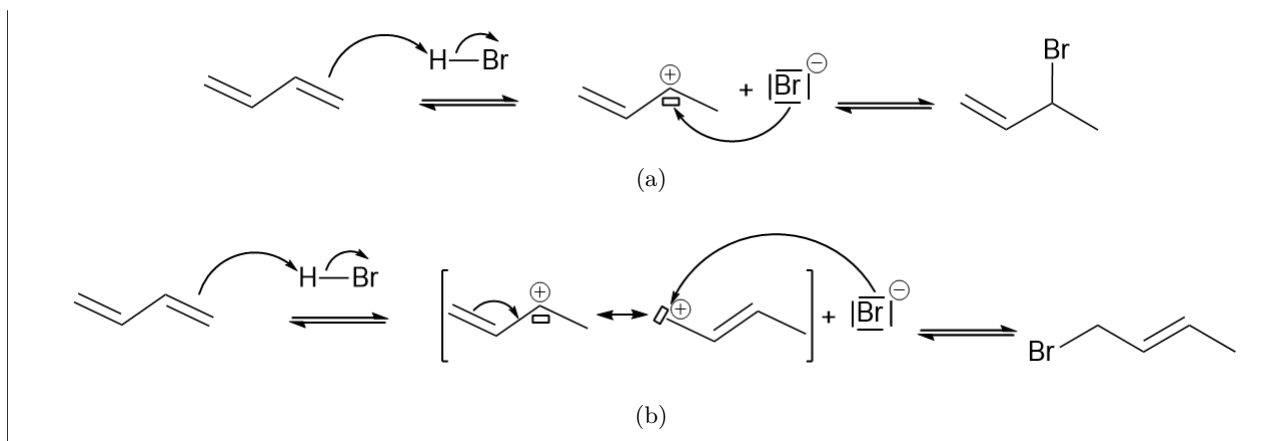
■■■□□

On étudie la réaction suivante :



- 1) Proposer un mécanisme en deux étapes (cela ne compte pas les formes mésomères) pour l'obtention de chacun des produits.

Les deux mécanismes sont :



- 2) Identifier le produit cinétique et le produit thermodynamique grâce à des arguments expérimentaux.

On constate que pour des durées courtes et des températures de réaction faibles, c'est le 2-bromobutan-3-ène qui est majoritaire. C'est donc le produit cinétique. A l'inverse, on constate que pour des temps long et des températures de réaction élevées, c'est le 1-bromobutan-2-ène qui est majoritaire. C'est donc le produit thermodynamique.

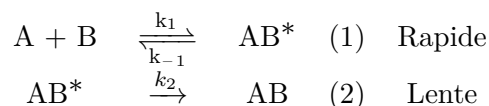
- 3) Identifier le produit cinétique et le produit thermodynamique grâce à des arguments théoriques (besoin de O3 pour répondre).

Plus une double liaison est substituée, plus elle est stable. Ainsi, le produit thermodynamique correspond bien à la liaison la plus substituée. De plus, le produit cinétique est issu du carbocation le plus stable.

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

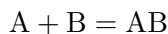


L'ADN est a priori sous forme de double hélice dans le corps, c'est-à-dire que deux brins complémentaires d'ADN s'associent en une seule entité. Soit A et B deux brins complémentaires. On propose le mécanisme suivant pour modéliser leur association :



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.

On a par définition et en utilisant la loi de Van't Hoff :

$$v = \frac{d[AB]}{dt} = v_2 = k_2[AB^*]$$

En supposant que la première étape est un quasi équilibre rapide, on peut écrire :

$$v_1 \simeq v_{-1}$$

Et donc par application de la loi de Van't Hoff :

$$k_1[A][B] = k_{-1}[AB^*]$$

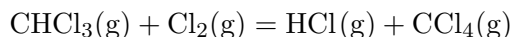
Finalement, on obtient :

$$v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A][B]$$

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.

Il s'agit d'un mécanisme en chaîne. On identifie en effet que les étapes 2 et 3 forment la propagation car leur somme permet de retrouver le bilan de la réaction. L'étape 1 est alors l'initiation et l'étape 3 est la terminaison.

- 2) En précisant la ou les approximations utilisées, déterminer la concentration des intermédiaires réactionnels.

On appliquera l'AEQS aux radicaux comme la plupart du temps dans un mécanisme en chaîne. On a donc :

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 \simeq 0$$

$$\frac{d[\text{Cl}_3\text{C}\cdot]}{dt} = v_2 - v_3 \simeq 0$$

On en déduit :

$$v_1 = v_4$$

Donc avec la loi de Van't Hoff :

$$k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] = k_4[\text{Cl}\cdot]^2[\text{M}]$$

Et donc :

$$[\text{Cl}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{Cl}_2]}$$

Par ailleurs, avec la 2e AEQS, on a :

$$k_2[\text{CHCl}_3][\text{Cl}\cdot] = k_3[\text{CCl}_4][\text{Cl}_3\text{C}\cdot]$$

Et donc :

$$[\text{Cl}_3\text{C}\cdot] = \frac{k_2}{k_3} \frac{[\text{CHCl}_3]}{[\text{CCl}_4]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{Cl}_2]}$$

- 3) Déterminer la loi de vitesse associée à ce mécanisme. Préciser si la réaction admet un ordre.

La vitesse s'exprime par définition et en utilisant la loi de Van't Hoff :

$$v = \frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = v_3 = v_2$$

On a donc :

$$v = k_2[\text{CHCl}_3][\text{Cl}\cdot] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{Cl}_2][\text{CHCl}_3]$$

Ainsi la réaction admet un ordre 1/2 par rapport à Cl_2 et 1 par rapport à CHCl_3 .

- 4) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction en fonction de celles des étapes élémentaires.

On peut identifier la constante cinétique globale :

$$k = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$$

On a alors par application de la loi d'Arrhénius :

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = A_2e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} \sqrt{\frac{A_1e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}}{A_4e^{-\frac{E_{a,4}}{RT}}}} = \frac{A_2A_1^{1/2}}{A_4^{1/2}} e^{-\frac{E_{a,2}}{RT} + \frac{E_{a,1}}{2RT} - \frac{E_{a,4}}{2RT}}$$

On peut donc identifier et on trouve :

$$E_a = E_{a,2} + \frac{E_{a,1}}{2} - \frac{E_{a,4}}{2}$$

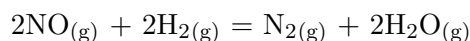
Pour réfléchir un peu plus

Exercice 6: Réduction du monoxyde d'azote



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

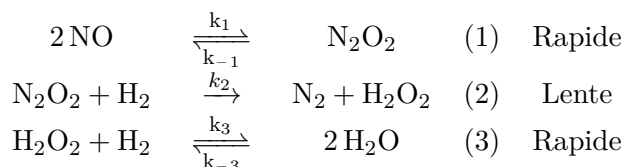
- 1) Proposer l'équation bilan de cette réaction.



- 2) Cette écriture est-elle un acte élémentaire ?

Il ne s'agit pas d'un acte élémentaire car la molécularité est trop grande.

- 3) On suppose le mécanisme suivant :



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

On a en utilisant la loi de Vant'Hoff :

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1[\text{NO}]^2 \\v_{-1} &= k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] \\v_2 &= k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \\v_3 &= k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \\v_{-3} &= k_{-3}[\text{H}_2\text{O}]^2\end{aligned}$$

On note v_i la vitesse de l'étape i . Alors :

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{NO}]}{dt} &= -2v_1 + 2v_{-1} \\ \frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2 \\ \frac{d[\text{H}_2]}{dt} &= -v_3 - v_2 + v_{-3} \\ \frac{d[\text{N}_2]}{dt} &= v_2 \\ \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= v_2 - v_3 + v_{-3} \\ \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} &= 2v_3\end{aligned}$$

- 4) Exprimer la concentration en N_2O_2 en fonction de celle en NO .

D'après les données de l'énoncé, la première étape est un équilibre rapide. Autrement dit, on suppose que $v_1 \simeq v_{-1}$ à tout moment, d'où :

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2$$

- 5) Déterminer l'ordre partiel de réaction du dihydrogène et du monoxyde d'azote.

L'énoncé indique que la deuxième étape est lente. On fait donc l'hypothèse que c'est l'étape cinétiquement déterminante. Autrement dit :

$$v_{\text{reaction}} = v_2 = k_2 \times [\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

En réutilisant le résultat de la question précédente, on a :

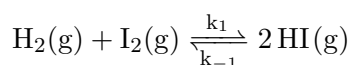
$$v_{\text{reaction}} = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

L'ordre partiel du dihydrogène est 1 et celui du monoxyde d'azote est 2.

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 I_2 et d'ordre 1 pour H_2 dans le sens direct (constante k_1) et d'ordre 2 par rapport à HI dans le sens indirect (constante k_{-1}). On donne, pour deux expériences réalisées à la même température, les concentrations des trois espèces :

Expèces	I ₂	H ₂	HI	Expèces	I ₂	H ₂	HI
C(t = 0 s) mol · L ⁻¹	0,25	0,25	0	C(t = 0 s) mol · L ⁻¹	0	0	0,5
C(t = 20 s) mol · L ⁻¹	0,24	?	?	C(t = 20 s) mol · L ⁻¹	7,5 · 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} .

On a à tout instant, sans approximation :

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[\text{I}_2][\text{H}_2] - k_{-1}[\text{HI}]^2$$

On étudie l'expérience 1. On peut alors approximer :

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \Big|_o \simeq k_1[\text{I}_2]_o[\text{H}_2]_o$$

De plus :

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \Big|_o \simeq \frac{[\text{I}_2]_0 - [\text{I}_2]_{t_1}}{t_1} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc finalement :

$$k_1 = -\frac{1}{[\text{I}_2]_{t_o}[\text{H}_2]_{t_o}} \times \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \Big|_o = 8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

De même pour l'expérience 2, on a d'une part :

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \Big|_o \simeq k_{-1}[\text{HI}]_o^2$$

Et d'autre part :

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \Big|_o \simeq \frac{[\text{I}_2]_0 - [\text{I}_2]_{t_1}}{t_1} = 0,375 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc finalement :

$$k_{-1} = -\frac{1}{[\text{HI}]_{t_o}^2} \times \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \Big|_o = 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 2) En déduire la constante thermodynamique de la réaction et l'état d'équilibre dans chacun des deux cas.

A l'équilibre, on a :

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = 0$$

On en déduit :

$$v_1 = v_{-1}$$

Et donc d'après la loi d'action des masses :

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 55,2$$

On peut également écrire pour l'expérience 1 :

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{4x_f^2}{(C_o - x_f)^2}$$

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 0,197 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

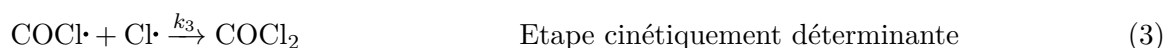
On a donc :

Espèce	I ₂	H ₂	HI
C (mol · L ⁻¹)	0,0529	0,0529	0,394

Exercice 8: Synthèse du phosgène

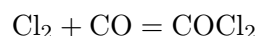


On considère la réaction de synthèse du phosgène COCl_2 selon le mécanisme suivant :



- 1) Préciser le bilan et identifier la nature du mécanisme.

Il s'agit d'un mécanisme par stade. On somme donc toutes les étapes pour trouver le bilan :



- 2) Exprimer la vitesse de la réaction en fonction des concentrations des réactifs et des constantes cinétiques nécessaires.

Il est indiqué que les deux premières étapes sont des équilibres rapides. On a donc :

$$v_1 = v_{-1}$$

Donc :

$$[\text{Cl}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2]$$

De même pour le deuxième équilibre, on trouve :

$$v_2 = v_{-2}$$

Donc :

$$[\text{COCl}\cdot] = \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{CO}] [\text{Cl}\cdot] = \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{CO}] \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2]$$

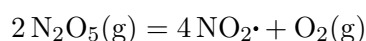
L'étape 3 est indiquée comme une ECD. On a donc :

$$v = v_3 = k_3 [\text{COCl}\cdot] [\text{Cl}\cdot] = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} [\text{CO}] [\text{Cl}_2]$$

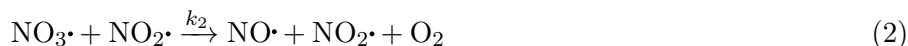
Exercice 9: Décomposition du pentaoxyde d'azote



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 :

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

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

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

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

la vitesse s'écrit par exemple :

$$v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2$$

On a donc par application de la loi de Van't Hoff :

$$v = k_2[\text{NO}_3\cdot][\text{NO}_2\cdot]$$

On cherche donc la concentration de l'espèce intermédiaire $\text{NO}_3\cdot$. Pour cela on applique l'AEQS aux radicaux (sauf à $[\text{NO}_2\cdot]$ qui est produit et donc qui n'est pas consommé). On a alors :

$$\frac{d[\text{NO}_3\cdot]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \simeq 0$$

On en déduit alors :

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_3\cdot][\text{NO}_2\cdot] - k_2[\text{NO}_3\cdot][\text{NO}_2\cdot] = 0$$

Et donc :

$$[\text{NO}_3\cdot] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2\cdot]}$$

On peut donc exprimer la vitesse globale :

$$v = k_2 \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2\cdot]} [\text{NO}_2\cdot] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

L'ordre partiel observé expérimentalement est vérifié. On cherche l'énergie d'activation de la réaction globale. On a par définition :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ avec } k \text{ la constante cinétique de la réaction globale}$$

On a donc par identification :

$$k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}$$

Au vu du rapport $\frac{k_{-1}}{k_2}$ on peut approximer :

$$k \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

Et donc par application de la loi d'Arrhénius à chaque constante :

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{A_1 e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} A_2 e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}}{A_{-1} e^{-\frac{E_{a,-1}}{RT}}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-\frac{E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}}{RT}}$$

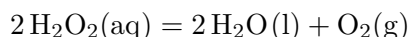
On a donc par identification :

$$E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1} = 109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

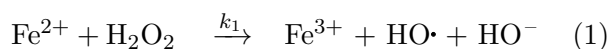
Exercice 10: Décomposition du peroxyde d'hydrogène



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.

Il s'agit d'un mécanisme en chaîne dont la 1ère étape est l'initiation, les étapes 2 et 3 la propagation et l'étape 4 la terminaison.

- 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.

Dans ce mécanisme on suppose que chaque étape est une étape élémentaire. On peut donc appliquer la loi de Van't Hoff quatre fois. On a alors :

$$v_1 = k_1 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}^{2+}]$$

$$v_2 = k_2 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{HO}\cdot]$$

$$v_3 = k_3 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{HO}_2\cdot]$$

$$v_4 = k_4 \times [\text{HO}\cdot] \times [\text{Fe}^{2+}]$$

- 3) Pour les espèces consommées à un moment, exprimer la dérivée de leur concentration en fonction des vitesses des étapes.

On commence par Fe^{2+} . Il est consommé par les réactions 1 et 4 donc on a :

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -v_1 - v_4$$

De la même manière on a pour les autres réactifs :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3$$

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4$$

$$\frac{d[\text{HO}_2\cdot]}{dt} = v_2 - v_3$$

- 4) Expliquer ce qu'est l'AEQS et donner les relations que l'on peut obtenir ici.

L'Approximation des Etats Quasi-Stationnaires consiste à supposer que pour les espèces dont le temps de vie est court (intermédiaires réactionnels), leur concentration n'évolue pas car ils sont consommés aussitôt qu'ils sont formés. En d'autres termes, ici on a : $\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = 0$ et $\frac{d[\text{HO}_2\cdot]}{dt} = 0$. On obtient donc à l'aide des bilans précédents :

$$v_2 = v_3$$

$$v_1 = v_4$$

- 5) En déduire la concentration des intermédiaires réactionnels en fonction des concentrations et des constantes de vitesse des autres espèces.

On a donc en combinant les questions 1 et 4 :

$$k_1 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}^{2+}] = k_4 \times [\text{HO}\cdot] \times [\text{Fe}^{2+}]$$

$$k_2 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{HO}\cdot] = k_3 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{HO}_2\cdot]$$

Après calcul on obtient enfin :

$$[\text{HO}\cdot] = \frac{k_1}{k_4} \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$[\text{HO}_2\cdot] = \frac{k_2 \times k_1}{k_3 \times k_4} \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

- 6) Identifier le rôle de Fe^{2+} .

Il s'agit d'un amorceur. En effet, il est consommé dans l'étape d'initiation et permet de démarrer la chaîne.

- 7) En déduire la loi de vitesse en fonction des concentrations. La vitesse admet-elle un ordre ?

On a :

$$v = -\frac{1}{2} \times \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

On utilise les bilans établis au début et donc :

$$v = \frac{v_1 + v_2 + v_3}{2} = \frac{v_1 + 2v_2}{2}$$

On remplace pour obtenir :

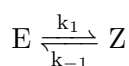
$$\begin{aligned} v &= \frac{k_1 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}^{2+}] + 2 \times k_2 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{HO}\cdot]}{2} \\ &= \frac{k_1 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}^{2+}] + 2 \times k_2 \times \frac{k_1}{k_4} \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{2} \end{aligned}$$

On peut donc en conclure que la réaction n'admet pas d'ordre.

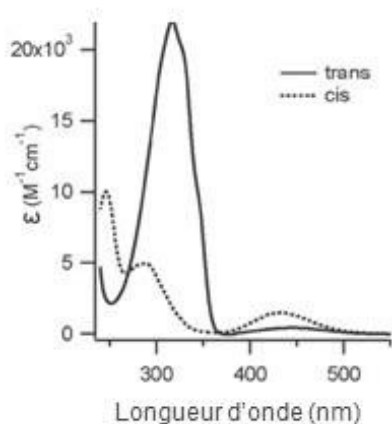
Exercice 11: Etude de l'azobenzène



On étudie l'azobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{--N=N--C}_6\text{H}_5$ 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.

On travaille proche du maximum de la configuration trans pour éviter les erreurs et les incertitudes associées et suffisamment loin pour pouvoir négliger l'absorbance de la configuration cis.

- 2) Déterminer l'équation différentielle vérifiée par x, l'avancement volumique de la réaction.

On peut exprimer la vitesse de disparition de la forme E :

$$v_{disp,E} = -\frac{d[E]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[E] - k_{-1}[Z]$$

Or :

$$[E] = [E]_o - x$$

$$[Z] = x$$

On a donc finalement :

$$\frac{dx}{dt} = k_1([E]_o - x) - k_{-1}x$$

Ou encore en notant $k = k_1 + k_{-1}$:

$$\frac{dx}{dt} + kx = k_1[E]_o$$

- 3) Résoudre l'équation différentielle et déterminer x en fonction des constantes cinétiques et de x_f .

On commence par résoudre l'équation homogène :

$$\frac{dx}{dt} + kx = 0$$

Donc :

$$x_{homo} = Ae^{-kt}$$

On trouve ensuite une solution particulière de l'équation différentielle, par exemple :

$$x_{part} = \frac{k_1}{k}[E]_o$$

Donc on a finalement :

$$x = \frac{k_1}{k}[E]_o + Ae^{-kt}$$

On trouve la constante pour $t=0$:

$$A = -\frac{k_1}{k}[E]_o$$

Enfin, on trouve pour $t \rightarrow +\infty$:

$$x_f = \lim_{t \rightarrow +\infty} x = \frac{k_1}{k}[E]_o$$

Finalement, on a :

$$x = x_f(1 - e^{-kt})$$

4) Montrer que :

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

Exprimons déjà la loi de Beer Lambert à différents instants :

$$A_o = \epsilon_E l [E]_o$$

$$A_f = \epsilon_E l [E]_e = \epsilon_E l ([E]_o - x_f)$$

$$A_o = \epsilon_E l [E] = \epsilon_E l ([E]_o - x)$$

On peut donc calculer :

$$A_o - A_f = \epsilon_E l [E]_o - \epsilon_E l ([E]_o - x_f) = \epsilon_E l x_f$$

De même :

$$A - A_f = \epsilon_E l ([E]_o - x) - \epsilon_E l ([E]_o - x_f) = \epsilon_E l (x_f - x)$$

On a donc :

$$\frac{A_o - A_f}{A - A_f} = \frac{\epsilon_E l x_f}{\epsilon_E l (x_f - x)} = \frac{x_f}{x_f - x}$$

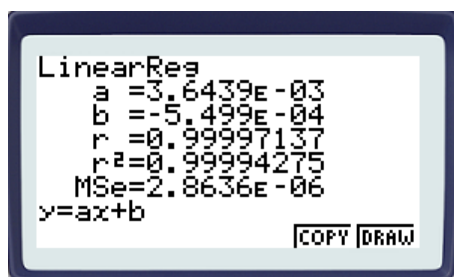
Or :

$$\frac{x_f}{x_f - x} = \frac{x_f}{x_f - x_f(1 - e^{-kt})} = e^{kt}$$

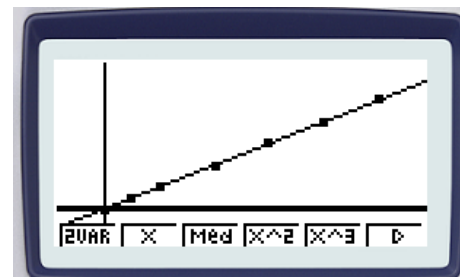
Donc on a bien démontré la relation demandée.

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

On effectue la régression linéaire $\frac{A_o - A_f}{A - A_f} = f(t)$. On obtient les résultats suivants :



(a) La régression



(b) La superposition

D'après l'accord entre les points expérimentaux et le modèle ainsi que la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider la régression linéaire. On peut en déduire :

$$k = a = 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

6) En déduire la valeur de k_1 et k_{-1} .

On imagine le système à l'équilibre. On a donc :

$$v_1 = v_{-1}$$

Donc :

$$k_1([E]_o - x_f) = k_{-1}x_f$$

Donc :

$$k_1A_f = k_{-1}(A_o - A_f)$$

On a finalement :

$$k_1 = k \left(1 - \frac{A_f}{A_o} \right) = 3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

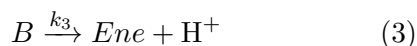
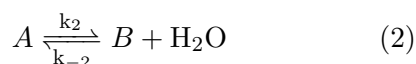
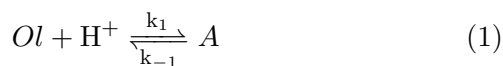
Et donc :

$$k_{-1} = 0,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Exercice 12: Déshydratation du cyclohexanol



On étudie la réaction de déshydratation du cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 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 :



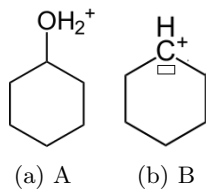
On précise que l'étape 1 est un équilibre rapide, que l'étape 2 est lente dans le sens direct mais rapide dans le sens inverse et que l'étape 3 est rapide et non inversable.

- 1) Donner l'équation bilan de la réaction chimique.

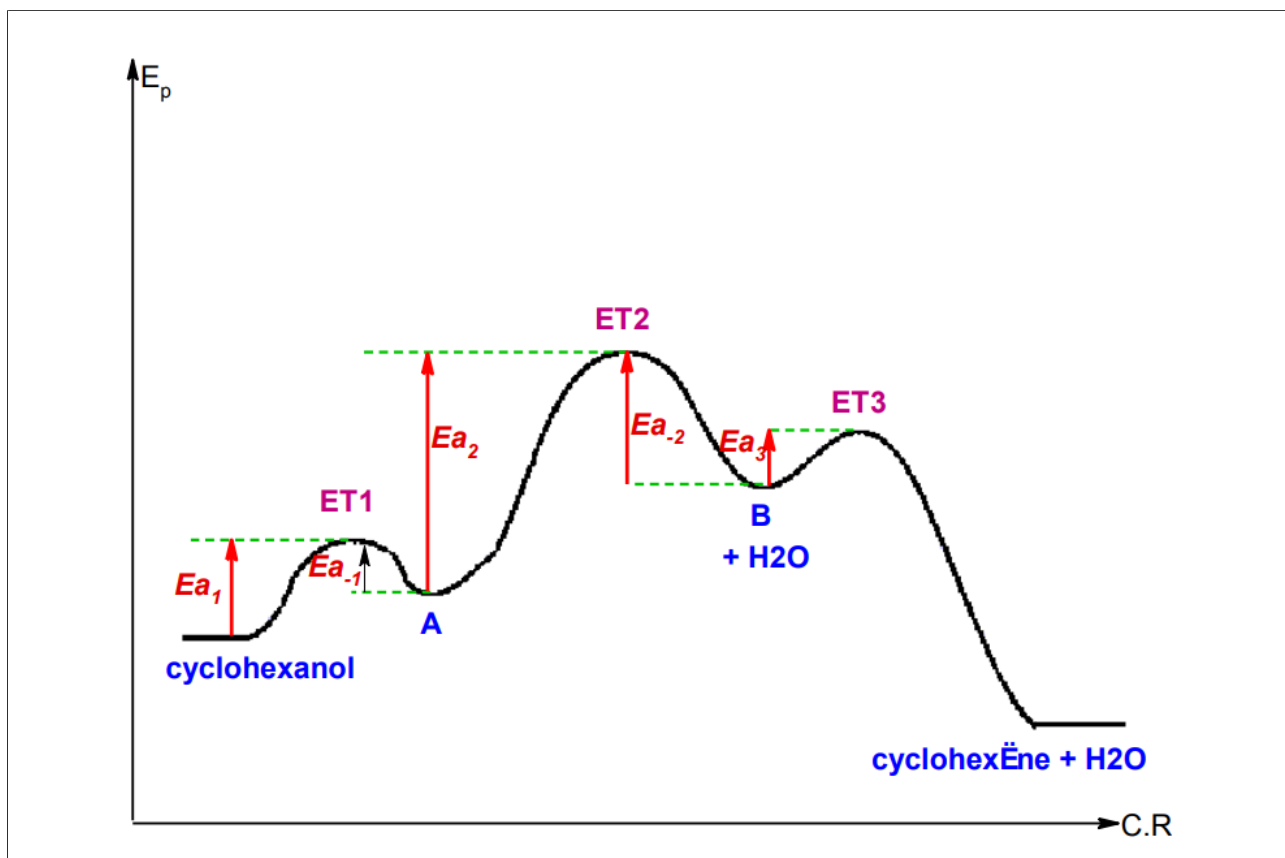


- 2) Sachant que A et B ont pour formule brute respectives $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}^+$ et $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, proposer une structure pour chacun d'eux.

Les deux formes sont :



- 3) Représenter le diagramme $E_p = f(\text{cr})$ correspondant à ce mécanisme, en tenant compte des indications.



- 4) Qualifier le rôle dans ce mécanisme de H^+ , A et B.

H^+ est un catalyseur ou un inhibiteur alors que A et B sont des intermédiaires réactionnels.

- 5) Préciser les approximations que l'on peut appliquer dans ce mécanisme.

La première étape est un équilibre rapide donc on a :

$$k_1[Ol][H^+] = k_{-1}[A]$$

B est formé difficilement (étape 2) et consommé facilement (étape -2 et 3). Ainsi on peut lui appliquer l'AEQS et obtenir :

$$\frac{d[B]}{dt} \simeq 0$$

Donc :

$$v_2 - v_{-2} - v_3 = 0$$

Enfin, il y a une seule étape lente donc elle est cinétiquement limitante. On a alors :

$$v_{globale} \simeq v_2$$

- 6) Déterminer l'expression de la vitesse de cette réaction.

On a vu que :

$$v_{globale} \simeq v_2 = k_2[A]$$

Il reste donc à déterminer $[A]$. Or d'après l'équilibre rapide, on a :

$$[A] = \frac{k_1}{k_{-1}}[Ol][H^+]$$

Finalement on a :

$$v_{globale} = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1}} [Ol][H^+]$$

- 7) En supposant que l'on ne peut plus appliquer l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, trouver l'expression de la vitesse globale.

On a toujours :

$$k_1[Ol][H^+] = k_{-1}[A]$$

Et :

$$v_2 - v_{-2} - v_3 = 0$$

La vitesse globale est définie par :

$$v_{globale} = \frac{d[Encl]}{dt} = v_3 = k_3[B]$$

Déterminons la concentration [B] à partir de l'AEQS :

$$k_2[A] - k_{-2}[B][H_2O] - k_3[B] = 0$$

D'où :

$$[B] = \frac{k_2[A]}{k_{-2}[H_2O] + k_3}$$

On a donc :

$$v_{globale} = \frac{k_3 \times k_2 \times [A]}{k_{-2}[H_2O] + k_3} = \frac{k_3 \times k_2 \times k_1[Ol][H^+]}{k_{-1} \times k_{-2}[H_2O] + k_3 \times k_{-1}}$$

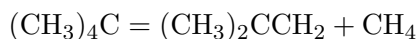
- 8) La réaction globale admet-elle un ordre ?

Dans l'approximation avec l'ECD oui mais pas dans le 2e cas.

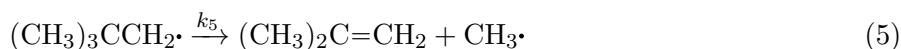
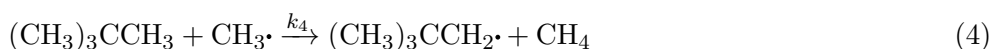
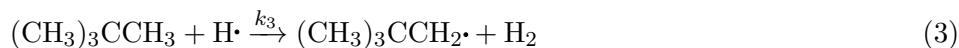
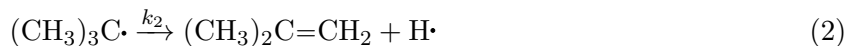
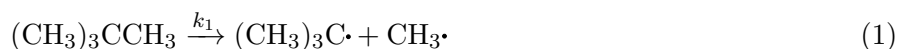
Exercice 13: Craquage du néopentane



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.

On observe que le bilan donné correspond à la somme des étapes 4 et 5. Ce sont donc les étapes de propagation et ainsi le mécanisme est bien un mécanisme en chaîne. Les étapes 1,2 et 3 sont donc des étapes d'initiation et l'étape 6 est la terminaison.

- 2) Identifier les intermédiaires de réaction. Auxquels peut-on appliquer l'AEQS ?

Les intermédiaires sont $\text{CH}_3\cdot$, $\text{H}\cdot$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ et $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\cdot$. On ne peut appliquer l'AEQS qu'aux radicaux a priori.

- 3) Exprimer les relations issues des AEQS que l'on peut écrire.

On a alors :

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} &= v_1 - v_4 + v_5 - 2v_6 = 0 \\ \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} &= v_2 - v_3 = 0 \\ \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot]}{dt} &= v_1 - v_2 = 0 \\ \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\cdot]}{dt} &= v_3 + v_4 - v_5 = 0\end{aligned}$$

- 4) Déterminer la loi de vitesse de chaque acte élémentaire.

On a :

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] \\ v_2 &= k_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3][\text{H}\cdot] \\ v_3 &= k_3[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3][\text{H}\cdot] \\ v_4 &= k_4[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3][\text{CH}_3\cdot] \\ v_5 &= k_5[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\cdot] \\ v_6 &= k_6[\text{CH}_3\cdot]^2\end{aligned}$$

- 5) Exprimer la loi de vitesse globale en fonction des vitesses des étapes 1 et 4.

On peut définir la vitesse globale par la disparition du néopentane et réutiliser les relations précédentes :

$$\begin{aligned}v &= -\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3]}{dt} \\ &= v_1 + v_3 + v_4 \\ &= 2v_1 + v_4 \\ &= 2k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] + k_4[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3][\text{CH}_3\cdot]\end{aligned}$$

- 6) En déduire la loi de vitesse globale en fonction de k_1 , k_4 , k_6 et de la concentration en $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$.

On voit qu'il faut déterminer la concentration en $\text{CH}_3\cdot$. Or, on sait que :

$$v_1 = v_2 = v_3 = v_5 - v_4$$

On en déduit :

$$v_1 = v_4 - v_5 + 2v_6 = -v_1 + 2v_6$$

Donc :

$$v_1 = v_6$$

Donc :

$$v_1 = k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] = k_6[\text{CH}_3\cdot]^2$$

Donc :

$$[\text{CH}_3\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3]$$

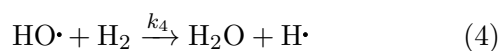
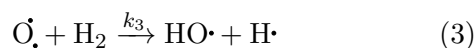
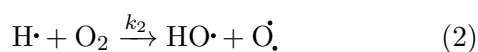
Finalement, on a donc :

$$v = 2k_1[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3] + k_4\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3]^{3/2}$$

Exercice 14: Synthèse de l'eau

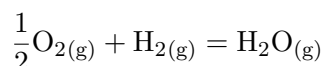


On considère la synthèse de l'eau à partir de dioxygène et de dihydrogène sur une paroi adsorbante. La réaction s'effectue en phase gazeuse dans une enceinte fermée de volume V . On suppose le mécanisme suivant :



- 1) Déterminer l'équation bilan de la réaction.

L'équation bilan est :



- 2) Exprimer les vitesses de chaque étape.

On a :

$$v_1 = k_1[\text{H}_2]$$

$$v_2 = k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2]$$

$$v_3 = k_3[\dot{\text{O}}][\text{H}_2]$$

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

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

$$v_6 = k_6[\text{HO}\cdot]$$

- 3) Déterminer les relations issues de l'AEQS.

On peut appliquer l'AEQS à chacun des radicaux. On obtient donc trois relations :

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

$$\frac{d[\dot{\text{O}}]}{dt} = v_2 - v_3 = 0$$

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 - v_6 = 0$$

- 4) Déterminer la loi de vitesse globale.

On peut relier la vitesse de la réaction à la vitesse de formation de l'eau :

$$v = v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{app}} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_4 = k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2]$$

Il suffit donc de déterminer la concentration en $\text{HO}\cdot$. Pour cela, on utilise les relations obtenues par l'AEQS. On a :

$$2v_1 + v_4 - v_5 = 0$$

Donc :

$$2k_1[\text{H}_2] + k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2] - k_5[\text{H}\cdot] = 0$$

Donc :

$$[\text{H}\cdot] = \frac{2k_1[\text{H}_2] + k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2]}{k_5}$$

Et on a par ailleurs :

$$2v_2 - v_4 - v_6 = 0$$

Donc :

$$2k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] - k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2] - k_6[\text{HO}\cdot] = 0$$

On réinjecte l'expression de $[\text{H}\cdot]$ obtenue précédemment :

$$2k_2[\text{O}_2] \left(\frac{2k_1[\text{H}_2] + k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2]}{k_5} \right) - k_4[\text{HO}\cdot][\text{H}_2] - k_6[\text{HO}\cdot] = 0$$

Donc :

$$[\text{HO}\cdot] = \frac{4k_2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_4k_5[\text{H}_2] + k_6k_5 - 2k_2k_4[\text{O}_2][\text{H}_2]}$$

On a donc finalement :

$$v = \frac{4k_2k_1k_4[\text{O}_2][\text{H}_2]^2}{k_4k_5[\text{H}_2] + k_6k_5 - 2k_2k_4[\text{O}_2][\text{H}_2]}$$

- 5) On considère un mélange initial stœchiométrique. Montrer qu'il y a risque d'emballement de la réaction pour une certaine concentration et la déterminer.

Il y a emballement si la vitesse de réaction diverge. Pour cela il faut que le numérateur tende vers 0. Ce qui pose la condition :

$$k_4k_5[\text{H}_2] + k_5k_6 - 2k_2k_4[\text{O}_2][\text{H}_2] = 0$$

Le mélange initial est stœchiométrique donc :

$$2[\text{O}_2]_o = [\text{H}_2]_o$$

On a alors la condition initiale :

$$-4k_2k_4[\text{O}_2]_o^2 + 2k_4k_5[\text{O}_2]_o + k_5k_6 = 0$$

Il s'agit d'un polynôme de degré 2. Son discriminant est :

$$\Delta = 4k_4^2k_5^2 + 16k_2k_4k_5k_6 > 0$$

La racine positive est alors :

$$[\text{O}_2]_o = \frac{-2k_4k_5 - \sqrt{4k_4^2k_5^2 + 16k_2k_4k_5k_6}}{-8k_2k_4} = \frac{k_4k_5 + \sqrt{k_4^2k_5^2 + 4k_2k_4k_5k_6}}{4k_2k_4}$$

On en déduit :

$$[\text{H}_2]_o = \frac{k_4k_5 + \sqrt{k_4^2k_5^2 + 4k_2k_4k_5k_6}}{2k_2k_4}$$

- 6) Déterminer la pression initiale telle que, dans des conditions stœchiométriques, la réaction soit explosive.

Dans l'enceinte, il n'y a que du dihydrogène et du dioxygène, et ce dans les conditions stœchiométriques. On a donc :

$$P_{tot} = P_{H_2} + P_{O_2}$$

De plus :

$$n_{H_2} = 2n_{O_2}$$

Donc :

$$P_{H_2} = 2P_{O_2}$$

Par ailleurs :

$$P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V}$$

Donc :

$$P_{tot} = \frac{3n_{O_2}RT}{V}$$

Or d'après les notations précédentes :

$$[O_2]_o = \frac{n_{O_2}}{V}$$

On a donc :

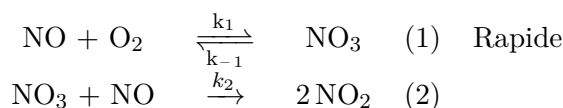
$$P_{tot} = 3RT \left(\frac{k_4 k_5 + \sqrt{k_4^2 k_5^2 + 4k_2 k_4 k_5 k_6}}{4k_2 k_4} \right)$$

Exercice 15: Oxydation du monoxyde d'azote

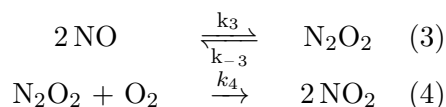


Le monoxyde d'azote NO gazeux s'oxyde spontanément en présence de dioxygène en dioxyde d'azote gazeux. Des études montrent que l'ordre partiel de NO est 2 et l'ordre partiel de O₂ est 1. On propose deux mécanismes pour cette transformation :

Mécanisme 1 :

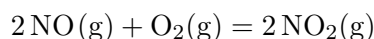


Mécanisme 2 :



On précise que N₂O₂ est difficilement formé et facilement consommé.

- 1) Déterminer le bilan de la réaction étudiée.



- 2) Déterminer la loi de vitesse du mécanisme 1.

La vitesse s'écrit par définition et avec la loi de Van't Hoff :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_2 = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

La première étape est approximée à un quasi équilibre rapide. On a alors :

$$v_1 \simeq v_{-1}$$

Et donc avec la loi de Van't Hoff :

$$k_1[\text{NO}][\text{O}_2] = k_{-1}[\text{NO}_3]$$

On en déduit :

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{O}_2]$$

La loi de vitesse s'écrit donc :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

3) Déterminer la loi de vitesse du mécanisme 2.

On a toujours :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_4 = k_4[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

On suppose que l'on peut appliquer l'AEQS à N_2O_2 . On a alors :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \simeq 0$$

On en déduit donc :

$$k_3[\text{NO}]^2 - k_{-3}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_4[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

Et donc :

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_3[\text{NO}]^2}{k_{-3} + k_4[\text{O}_2]}$$

Finalement :

$$v = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4[\text{O}_2]}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

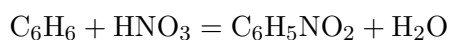
4) Conclure sur le ou les mécanismes impliqués.

A priori, seul le 1er mécanisme vérifie les observations expérimentales. Cependant, si $k_{-3} \gg k_4[\text{O}_2]$ alors le 2e mécanisme peut également vérifier les observations expérimentales.

Exercice 16: Nitration du benzène



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

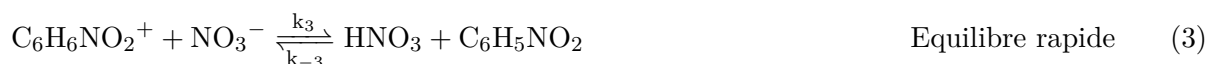


On précise que pour tous les mécanismes, on considère comme établi l'équilibre :

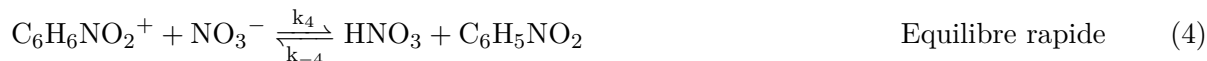


On peut proposer trois mécanismes différents pour une réaction en solvant organique :

1)



2)



3)



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

Déterminons la loi de vitesse pour chaque mécanisme.

Mécanisme 1 : La première étape est un équilibre rapide. On a donc :

$$v_1 = v_{-1}$$

Donc :

$$[\text{H}_2\text{NO}_3^+][\text{NO}_3^-] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HNO}_3]^2$$

La deuxième étape est une ECD. On a donc :

$$v = v_2 = k_2 [\text{C}_6\text{H}_6][\text{H}_2\text{NO}_3^+]$$

On en déduit alors :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{C}_6\text{H}_6] \frac{[\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]}$$

On a de plus :

$$K_a = \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_3]}$$

Donc :

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{K_a [\text{HNO}_3]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Et donc finalement :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{C}_6\text{H}_6] \frac{[\text{HNO}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

On constate donc que l'ordre associé au benzène sera 1. On peut donc écarter ce mécanisme.

Mécanisme 2 : On a la même première étape que pour le 1er mécanisme. On a donc également :

$$[\text{H}_2\text{NO}_3^+][\text{NO}_3^-] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HNO}_3]^2$$

La 2e étape est l'ECD donc :

$$v = v_2 = k_2 [\text{H}_2\text{NO}_3^+] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]}$$

Et donc finalement :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{HNO}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

Ce mécanisme peut convenir puisque le benzène n'influe pas sur la cinétique.

Mécanisme 3 : La première étape est un équilibre rapide. On en déduit :

$$[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HNO}_3]^2$$

On a de plus avec l'étape 2 :

$$[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2^+] = \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{C}_6\text{H}_6][\text{NO}_2^+]$$

Et en considérant la 3e étape comme une ECD, on a :

$$v = v_3 = k_3 [\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-] = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} \frac{[\text{HNO}_3]^2 [\text{C}_6\text{H}_6][\text{NO}_2^+]}{[\text{NO}_2^+]} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} [\text{HNO}_3]^2 [\text{C}_6\text{H}_6]$$

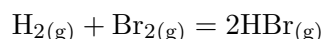
Cette loi de vitesse ne vérifie pas l'observation expérimentale.

En conclusion, on en déduit que c'est le mécanisme 2 qui est le bon dans les conditions de l'expérience.

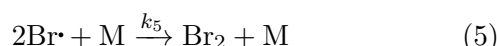
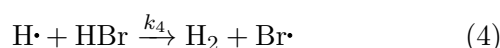
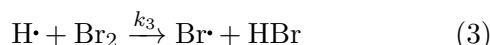
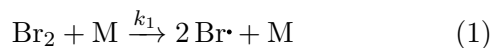
Exercice 17: Synthèse du bromure d'hydrogène



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 ?

Commençons par écrire la vitesse désirée. Il s'agit de la vitesse de la réaction globale. Elle peut donc s'écrire en fonction de différentes vitesses d'apparition ou de disparition :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

Ce qui nous permet d'écrire d'après le mécanisme :

$$v = \frac{v_2 + v_3 - v_4}{2} = v_2 - v_4 = v_1 - v_5$$

Ensuite envisageons les approximations. A priori, pas d'ECD ou d'équilibre rapide. On va donc appliquer l'AEQS à tous les radicaux. On a donc :

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 0$$

Et :

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0$$

Or par définition :

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5$$

Et :

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4$$

D'où :

$$2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = 0$$

Et :

$$v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

Enfin on peut appliquer la loi de Van't Hoff à tous les actes élémentaires du mécanisme :

$$v_1 = k_1[\text{Br}_2][\text{M}]$$

$$v_2 = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]$$

$$v_3 = k_3[\text{Br}_2][\text{H}\cdot]$$

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

$$v_5 = k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}]$$

Voilà, on a fini la chimie. Toutes les relations possibles ont été écrites, il ne reste que la résolution mathématique. L'idée est maintenant en premier lieu de réussir à exprimer la concentration des intermédiaires réactionnels. Pour ce faire, on regarde les deux relations issues de l'AEQS. En particulier, si on somme les deux on obtient :

$$v_1 = v_5$$

Soit :

$$k_1[\text{Br}_2][\text{M}] = k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}]$$

Finalement :

$$[\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[\text{Br}_2]$$

On peut en déduire alors la concentration du 2e intermédiaire réactionnel :

$$v_2 - v_3 - v_4 = 0$$

Donc :

$$k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{Br}_2][\text{H}\cdot] - k_4[\text{HBr}][\text{H}\cdot] = 0$$

D'où :

$$k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[\text{Br}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{Br}_2][\text{H}\cdot] - k_4[\text{HBr}][\text{H}\cdot] = 0$$

Finalement :

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[\text{Br}_2][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

Il ne reste alors plus qu'à exprimer la vitesse globale :

$$v = \frac{v_2 + v_3 - v_4}{2} = v_3$$

D'où :

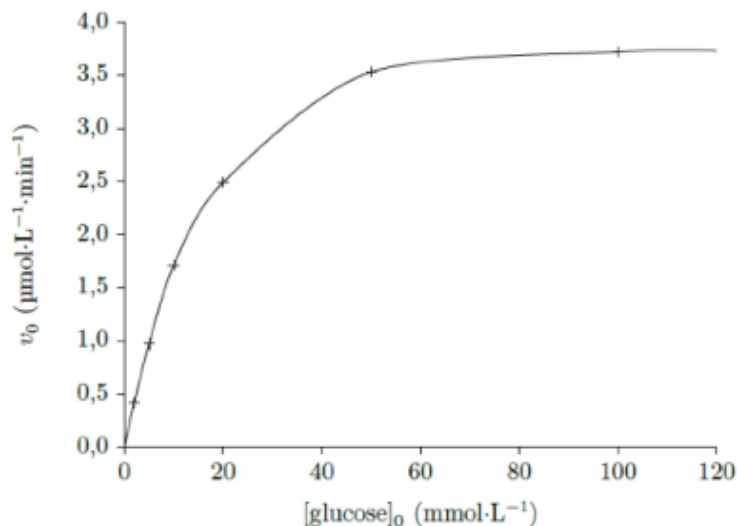
$$\begin{aligned} v &= k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] \\ &= k_2k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}])} \end{aligned}$$

On constate que la réaction est auto-inhibée.

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_0 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.

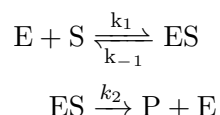


Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration initiale de glucose

On donne les valeurs associées dans ce tableau :

$[S]_0$ en mmol.L ⁻¹	2.0	5.0	10	20	50	100
v_0 en μmol.L ⁻¹ .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.

On observe que dans le mécanisme proposé, l'enzyme est consommée puis régénérée. Ainsi, elle n'apparaît pas dans le bilan. Il n'en est alors pas besoin d'en mettre autant que les réactifs.

- 2) Quelle approximation peut-on appliquer d'après le modèle proposé ?

Il est précisé que la formation de ES est lente alors que sa consommation est rapide. Ainsi il s'agit d'un intermédiaire réactionnel auquel on peut appliquer l'AEQS. On a donc :

$$\frac{d[ES]}{dt} \simeq 0$$

- 3) Justifier précisément et succinctement que l'on peut écrire :

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

Dans le système proposée, l'enzyme est soit sous la forme libre (E) soit sous la forme complexée (ES). Or sa quantité totale ne varie pas. La relation proposée est alors la conservation de la quantité de matière d'enzyme, toujours égale à la quantité initiale.

- 4) Exprimer la concentration de ES en fonction des constantes cinétiques, de $[E]_o$ et $[S]$.

On a grâce à l'AEQS :

$$\frac{d[ES]}{dt} \simeq 0$$

Autrement écrit :

$$v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$$

D'où :

$$k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

Avec la conservation de matière on a :

$$k_1[S]([E]_o - [ES]) - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

Finalement on obtient :

$$[ES] = \frac{k_1[E]_o[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

- 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 .

La vitesse de la réaction est celle d'apparition de P :

$$v = \frac{d[P]}{dt}$$

On peut en déduire :

$$v = v_2 = k_2[ES]$$

Ainsi avec la question précédente :

$$v = \frac{k_2 k_1 [E]_o [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_o [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

On identifie alors :

$$v_{max} = k_2 [E]_o$$

Et :

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

- 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 ?

Une concentration initiale de glucose fixée signifie conserver $[S]_o$ constant. Or la vitesse initiale s'écrit dans ce cas :

$$v_o = \frac{k_2[E]_o[S]_o}{K_m + [S]_o} = C \times [E]_o$$

Ainsi ce constat expérimental est vérifié.

- 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*.

Pour une faible concentration initiale de glucose, on peut écrire :

$$v_o = \frac{v_{max}[S]_o}{K_m + [S]_o} \simeq \frac{v_{max}[S]_o}{K_m}$$

Ainsi le constat expérimental est validé car v_{max} et K_m sont des constantes.

- 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*.

Pour une forte concentration initiale de glucose, on peut écrire :

$$v_o = \frac{v_{max}[S]_o}{K_m + [S]_o} \simeq \frac{k_2[E]_o[S]_o}{[S]_o} = v_{max}$$

Ainsi le constat expérimental est validé car v_{max} est une constante.

- 9) Proposer une valeur approchée à v_{max} d'après les données fournies.

On a montré que pour une forte concentration initiale en glucose :

$$v_o \simeq v_{max}$$

Donc d'après le graphique,

$$v_{max} \simeq 3.7 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

- 10) Exprimer $\frac{1}{v_o}$ en fonction de $\frac{1}{[S]_o}$.

On a d'après une question précédente :

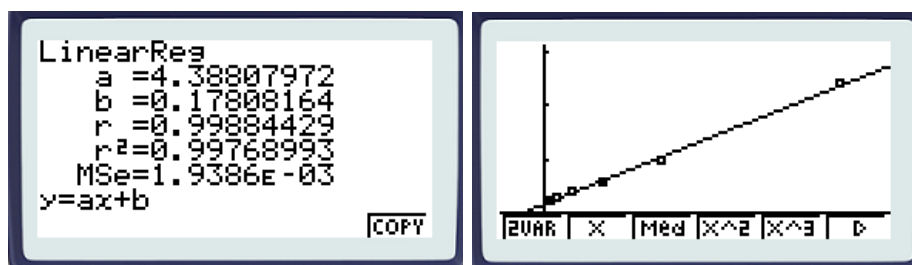
$$\frac{1}{v_o} = \frac{K_m + [S]_o}{v_{max}[S]_o} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_m}{v_{max}} \times \frac{1}{[S]_o}$$

- 11) Proposer une régression linéaire judicieuse pour vérifier si la relation exprimée dans la question précédente est validée d'après les résultats expérimentaux.

On peut tracer $\frac{1}{v_o} = f\left(\frac{1}{[S]_o}\right)$. Pour cela on calcule le tableau de valeur :

$\frac{1}{[S]_o}$	0.50	0.20	0.10	0.050	0.020	0.010
$\frac{1}{v_o}$	2.4	1.0	0.58	0.40	0.28	0.27

On trace ensuite la régression linéaire et on obtient :



Au vu du coefficient R^2 et du bon accord entre la régression linéaire et les points expérimentaux, on peut valider la régression linéaire. On peut donc valider le mécanisme proposé pour expliquer l'oxydation par l'enzyme.

- 12) En déduire une valeur approchée de K_m et de v_{max} .

On a donc en identifiant a et b :

$$a = \frac{v_{max}}{K_M}$$

et :

$$b = \frac{1}{v_{max}}$$

Donc :

$$v_{max} = \frac{1}{b} = 5.6 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Et d'autre part :

$$K_M = \frac{a}{b} = 25 \text{ mmol.L}^{-1}$$

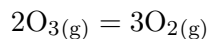
On note que la valeur de v_{max} est éloignée de la première approximation trouvée. Cela est sans doute dû à un arrêt prématuré des expériences en fonction de la concentration initiale en glucose.

Exercice 19: Cinétique de réduction de l'ozone



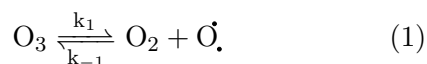
L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3 . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs 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.

Exprimons la vitesse globale de réaction :

$$v_{\text{globale}} = \frac{2v_2 + v_1 - v_{-1}}{3}$$

$\dot{\text{O}}$ est un intermédiaire réactionnel auquel on peut appliquer l'AEQS :

$$\frac{d[\dot{\text{O}}]}{dt} \simeq 0$$

On a donc :

$$v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$$

Donc d'une part :

$$v_1 - v_{-1} = v_2$$

Et d'autre part :

$$k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\dot{\text{O}}] - k_2[\text{O}_3][\dot{\text{O}}] = 0$$

Donc :

$$[\dot{\text{O}}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

On a par ailleurs :

$$v_{\text{globale}} = \frac{2v_2 + v_1 - v_{-1}}{3} = v_2 = k_2[\text{O}_3][\dot{\text{O}}] = k_2[\text{O}_3] \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

Finalement :

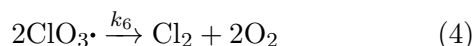
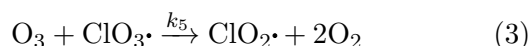
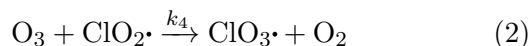
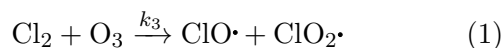
$$v_{\text{globale}} = \frac{k_2 k_1 [\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

3) Justifier le fait que le dioxygène soit un inhibiteur.

On constate d'après l'expression obtenue de la vitesse que plus la concentration en O_2 augmente, plus la vitesse diminue. C'est donc bien la définition d'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 $\text{ClO}\cdot$ 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.

Il y a un éventuel amorçage, une initiation, qui crée le porteur de chaîne, une propagation, pendant laquelle le porteur de chaîne réagit puis est régénéré, et enfin une terminaison qui élimine le porteur de chaîne. Ici on peut considérer deux porteurs de chaîne, $\text{ClO}_2\cdot$ ou $\text{ClO}_3\cdot$. Le premier est initié

en étape 1 mais n'a pas de terminaison. Le second n'a pas d'initiation mais se termine en étape 4. Il ne s'agit pas d'un mécanisme en chaîne classique.

- 5) Établir la loi de vitesse pour ce mécanisme. Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

Aller c'est parti ! On applique l'AEQS aux radicaux $\text{ClO}_2\cdot$ et $\text{ClO}_3\cdot$:

$$\frac{d[\text{ClO}_2\cdot]}{dt} \simeq 0$$

$$\frac{d[\text{ClO}_3\cdot]}{dt} \simeq 0$$

On a donc :

$$v_3 - v_4 + v_5 = 0$$

Et :

$$v_4 - v_5 - 2v_6 = 0$$

On en déduit en particulier :

$$v_3 - 2v_6 = 0$$

D'où :

$$k_3[\text{Cl}_2][\text{O}_3] - 2k_6[\text{ClO}_3\cdot]^2 = 0$$

D'où :

$$[\text{ClO}_3\cdot] = \sqrt{\frac{k_3}{2k_6}} \sqrt{[\text{Cl}_2][\text{O}_3]}$$

Par ailleurs, on peut écrire :

$$v_3 - v_4 + v_5 = 0$$

Donc :

$$k_3[\text{Cl}_2][\text{O}_3] - k_4[\text{O}_3][\text{ClO}_2\cdot] + k_5[\text{O}_3][\text{ClO}_3\cdot] = 0$$

On peut simplifier et obtenir :

$$[\text{ClO}_2\cdot] = \frac{k_3[\text{Cl}_2] + k_5[\text{ClO}_3\cdot]}{k_4}$$

La vitesse de réaction globale s'écrit par exemple :

$$v_{\text{globale}} = \frac{-1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{v_3 + v_4 + v_5}{2}$$

On a donc :

$$v_{\text{globale}} = \frac{k_3[\text{Cl}_2][\text{O}_3] + k_4[\text{O}_3][\text{ClO}_2\cdot] + k_5[\text{O}_3][\text{ClO}_3\cdot]}{2}$$

Donc :

$$v_{\text{global}} = \frac{k_3[\text{Cl}_2][\text{O}_3] + k_4[\text{O}_3] \left(\frac{k_3[\text{Cl}_2] + k_5[\text{ClO}_3\cdot]}{k_4} \right) + k_5[\text{O}_3][\text{ClO}_3\cdot]}{2}$$

Donc :

$$v_{\text{global}} = (k_3[\text{Cl}_2] + k_5[\text{ClO}_3\cdot])[\text{O}_3]$$

Finalement :

$$v_{\text{global}} = (k_3[\text{Cl}_2] + k_5 \sqrt{\frac{k_3}{2k_6}} \sqrt{[\text{Cl}_2][\text{O}_3}])[\text{O}_3]$$