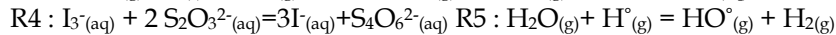
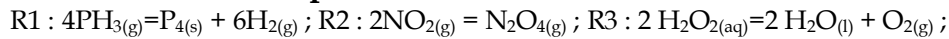


TD CINETIQUE MECANISMES REACTIONNELS

1. Acte élémentaire ou pas ?



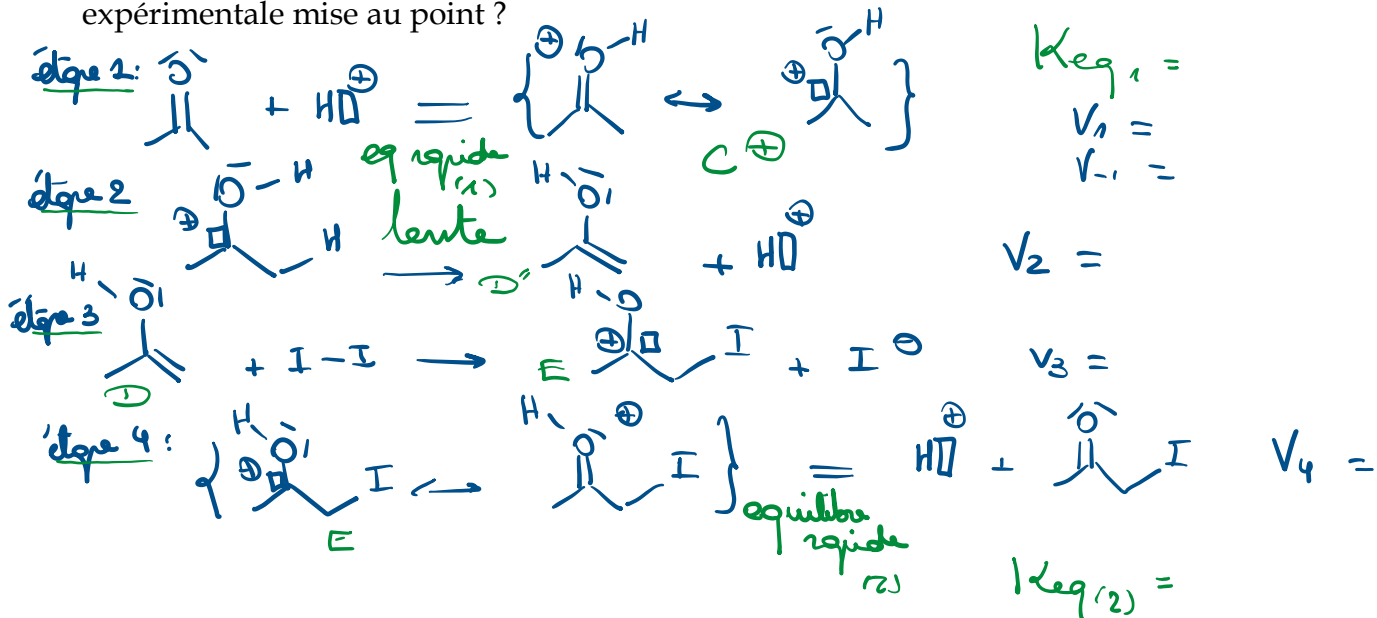
2. Mécanisme de l'iodation de la propanone



Dans un exercice de cinétique formelle, pour la réaction d'iodation de la propanone, on était arrivé à une loi expérimentale :

- D'ordre 0 par rapport à I_2
- D'ordre 1 par rapport à la propanone
- D'ordre 1 par rapport à H^+

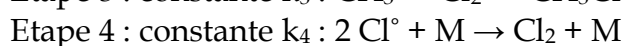
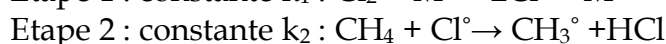
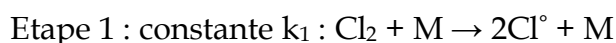
On vous donne le mécanisme réactionnel suivant, est-il compatible avec la loi de vitesse expérimentale mise au point ?



- Détailler les flèches de mouvement d'électrons expliquant ce mécanisme.
- Exprimer les constantes d'équilibres K_{eq1} et K_{eq2} . Quelle est la nature chimique de ces équilibres ? Pourquoi sont-ils rapides ?
- Peut-on appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à l'intermédiaire noté C^+ ? à D ? à E ? Justifier dans chaque cas votre réponse.
- Etablir la loi de vitesse théorique. La comparer à la loi expérimentale ?
- Y a-t-il une étape cinétiquement déterminante dans ce mécanisme ?

3. Mécanisme de chloration du méthane

On donne le mécanisme suivant :

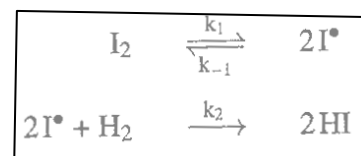


- Est-ce un mécanisme par séquence ouverte ou en chaîne ? Réponse à justifier.
- Quel est le rôle de M ?
- Etablir les lois de vitesse de chaque étape sous forme $v_i = \dots$

- 3.4. Exprimer les vitesses de formation des produits et les vitesses de consommation des réactifs : quel composé choisirez-vous de suivre ?
- 3.5. A quels composé pourra-t-on appliquer l'AEQS ?
- 3.6. Etablir la vitesse de formation du chlorométhane.

4. Synthèse de l'iodure d'hydrogène HI

La réaction de synthèse de HI s'écrit : $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} = 2 \text{HI}_{(g)}$



Le mécanisme proposé est le suivant :

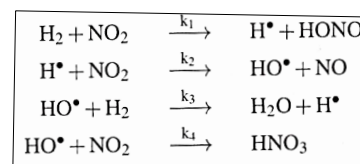
- 4.1. Exprimer la vitesse de formation de HI en fonction de $k_2, [\text{H}_2]$ et $[\text{I}^\bullet]$.
- 4.2. Quelle expression obtient-on en appliquant l' AEQS à l'intermédiaire de réaction ?
- 4.3. En déduire une expression de la vitesse de formation de HI en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en réactifs et des produits du bilan de réaction.
- 4.4. A quelle condition cette loi d vitesse admet-elle un ordre 2 ? Cette hypothèse est-elle plausible ?

5. Réduction du dioxyde d'azote

La réaction de réduction du dioxyde d'azote s'écrit : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{NO}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{NO}_{(\text{g})}$

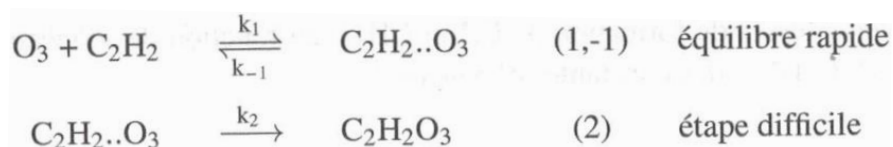
Elle peut être décrite par le mécanisme décrit ci-contre.

Montrer que la vitesse de formation de l'eau peut se mettre sous la forme $v = k'[\text{H}_2]^2$. Vous détaillerez l'expression de k' en fonction des k_i



6. Réaction avec l'ozone

L'éthyne fait partie des composés organiques volatils. Il réagit avec l'ozone dans la troposphère. Le mécanisme suivant a été proposé pour l'action de l'ozone sur l'éthyne :



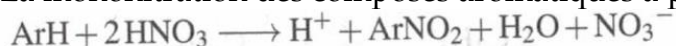
L'énergie potentielle du système a pu être évaluée au cours de la réaction : $\text{ET}^\ddagger$ désigne l'état de transition.

Système	$\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2\cdots\text{O}_3$	$\text{ET}_2^\ddagger$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$
$E_p \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-10,8	0	66,7	-205,8

- 6.1. Donner le profil énergétique de la réaction entre l'ozone et l'éthyne.
- 6.2. Déterminer l'expression de la vitesse de réaction de formation du 1,2,3-trioxolène $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$.
- 6.3. Déterminer le nombre d'insaturations de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$. En déduire une structure potentielle. En déduire une écriture possible des flèches de mouvement d'électrons entre l'éthyne et l'ozone.

7. Nitration du benzène

La mononitration des composés aromatiques a pour bilan :

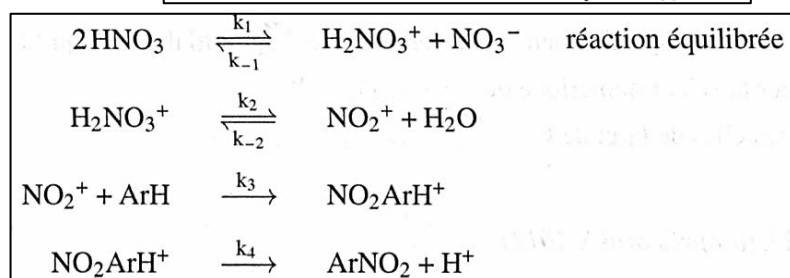


Où Ar désigne un groupement aromatique diversement substitué. Des études expérimentales montrent que la vitesse de réaction dépend de la réactivité de ArH :

$$\text{Si ArH est très réactif, alors } v = k \frac{[\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]}$$

$$\text{Si ArH est peu réactif, alors } v = k' \frac{[\text{ArH}][\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

On propose le mécanisme suivant :

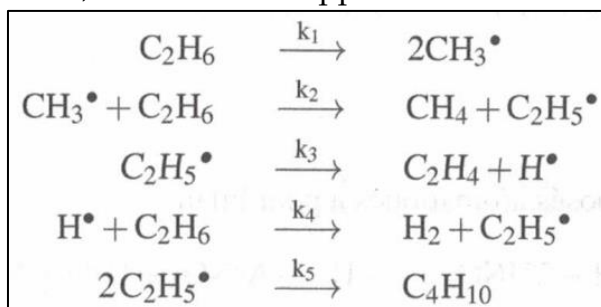


- 7.1. Traduire le fait que la première étape soit équilibrée en reliant les concentrations des espèces impliquées aux constantes de vitesse k_1 et k_{-1} . Quelle est la nature de cette première étape ?
- 7.2. En considérant NO_2^+ comme un intermédiaire de réaction, donner l'expression générale de la vitesse de réaction, définie comme la vitesse de disparition de ArH.
- 7.3. Retrouver les deux cas limites possibles, relier k et k' aux k_i . ON remarquera que pour un composé aromatique très réactif on a $v_3 \gg v_2$ et que pour un composé aromatique peu réactif on a $v_2 \gg v_3$.

8. Réaction de pyrolyse de l'éthane

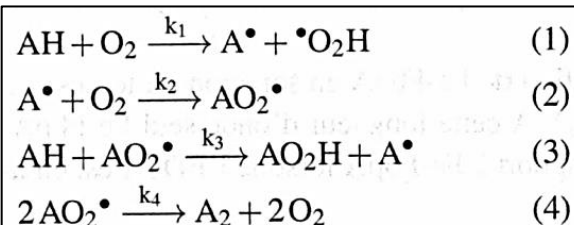
La réaction de pyrolyse de l'éthane : $\text{C}_2\text{H}_{6(g)} = \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)}$ peut être décrite par le mécanisme suivant :

- 8.1. A quelle catégorie de mécanisme, par stade ou en chaîne, ce mécanisme appartient-il ?
- 8.2. Comment retrouve-t-on l'équation bilan de la réaction à partir de ce mécanisme ?
- 8.3. Comment appelle-t-on un composé comme C_4H_{10} dans un mécanisme réactionnel ?
- 8.4. Exprimer la vitesse v de formation de l'éthène C_2H_4 .
- 8.5. Exprimer la vitesse v' de disparition de l'éthane C_2H_6 . A quelle condition a-t-on $v=v'$?



9. Réaction du β -carotène

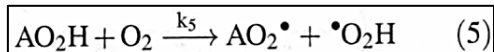
L'une des propriétés du β carotène est son pouvoir anti-oxydant. Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation du β carotène par le dioxygène O_2 . Un des mécanismes proposés est le suivant.



- 9.1. Rappeler les conditions d'application de l'approximation des états stationnaires. A quel type d'espèces pourrait-on l'appliquer ici ?
- 9.2. Trouver l'expression de la vitesse de réaction, définie comme la vitesse d'apparition de AO_2H , en appliquant l'AES à $\text{A}^\bullet$ et $\text{AO}_2^\bullet$.
- 9.3. La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser l'ordre global, ainsi que les ordres partiels. Donner l'expression de la constante de vitesse de la réaction en fonction des constantes de vitesses des étapes élémentaires.
- 9.4. A l'aide du tableau ci-contre, déterminer le facteur de fréquence de collisions A et l'énergie d'activation de la réaction E_a .

- 9.5. Le modèle précédent ne rend pas compte correctement compte de la cinétique de la réaction, qui est autocatalysée. Il faut alors ajouter au mécanisme précédent une étape élémentaire :

k_i	k_1	k_2	k_3	k_4
Facteur de fréquence de collisions ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$8\cdot 10^{13}$	$5\cdot 10^4$	$7\cdot 10^5$	$2\cdot 10^1$
Energie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$2\cdot 10^5$	$7\cdot 10^4$	$3\cdot 10^4$	$2\cdot 10^4$



Si l'on suppose que la vitesse de la réaction peut s'exprimer comme la vitesse de l'acte élémentaire (3), montrer que :

$$v = k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_1[\text{AH}][\text{O}_2] + k_5[\text{AO}_2\text{H}][\text{O}_2]}{2k_4}}$$

- 9.6. La réaction admet-elle alors un ordre ? Un ordre initial ? Justifier le fait que la réaction soit autocatalysée.

10. Réaction acido-catalysée

VI. L'étude expérimentale de la réaction d'oxydation, en solution aqueuse, de l'ion iodure I^- par l'ion hypochlorite OCl^- selon : $\text{I}^- + \text{OCl}^- \longrightarrow \text{IO}^- + \text{Cl}^-$ conduit à la loi de vitesse suivante :

$$v = k \cdot \frac{[\text{I}^-] \cdot [\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

Quel rôle, les ions H_3O^+ jouent-ils dans cette réaction ? Montrer que le mécanisme suivant permet d'interpréter les faits expérimentaux :

- (1) $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$ équilibre rapide k_1, k_{-1} , constante d'équilibre K_1
- (2) $\text{I}^- + \text{HClO} \longrightarrow \text{HIO} + \text{Cl}^-$ constante de vitesse k_2 , faible
- (3) $\text{OH}^- + \text{HIO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ équilibre rapide k_3, k_{-3} , constante d'équilibre K_2