

## Corrigé exercice 14

### MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE OUVERTE

#### I) Hydrogénation du monoxyde d'azote

1) Si l'équation chimique écrite représentait un acte élémentaire, les nombres stœchiométriques 2 et 2 exprimeraient que 4 entités doivent se heurter simultanément ; or **une telle molécularité de 4 est beaucoup trop improbable**.

On peut également noter que les structures des réactifs et des produits sont très différentes, il paraît inconcevable qu'autant de liaisons soient rompues et formées au cours d'un unique choc.

*Remarque* : comme l'équation de l'énoncé désigne une réaction macroscopique, les nombres stœchiométriques sont définis à une constante près. On pourrait ainsi l'écrire :  $\text{NO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2$ . Présentée ainsi, on pourrait envisager un acte élémentaire de molécularité de 2 (choc entre NO et  $\text{H}_2$ ), mais le nombre  $\frac{1}{2}$  devant  $\text{N}_2$  n'aurait alors aucun sens (on ne peut avoir une fraction d'entité dans un acte élémentaire).

2) On cherche la vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{O}$ , c'est-à-dire, par **définition** :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

On exprime alors  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$  à partir du mécanisme :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = +2v_3$$

Pour exprimer  $v_3$ , on utilise le fait que (3) est un acte élémentaire ( $v_3 = k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$ ), ce qui fait apparaître la concentration d'un intermédiaire réactionnel,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$  est un intermédiaire réactionnel **formé difficilement** (étape (2)) et **détruit facilement** (étape (3)) On peut donc lui appliquer **l'approximation de l'état quasi stationnaire** : après une durée d'induction, sa concentration reste très faible dans le milieu, par rapport aux réactifs et produits, et sa vitesse de formation peut être considérée comme sensiblement égale à sa vitesse de disparition. On en déduit :

$$v_2 \approx v_3$$

L'étape (2) est l'**étape cinétiquement déterminante** de ce mécanisme.

Donc :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2v_3 = 2v_2$$

Pour exprimer  $v_2$ , on utilise le fait que (2) est un acte élémentaire :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

On voit donc apparaître la concentration d'un nouvel intermédiaire,  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Mais attention,  $\text{N}_2\text{O}_2$  est formé par une étape très facile (1) : **on ne peut donc pas lui appliquer l'AEQS** ; sa concentration peut augmenter très rapidement par dimérisation de NO dès le début du mécanisme.

En revanche, on est dans la situation d'un **équilibre rapide** : c'est-à-dire que les étapes (1) et (-1) sont toutes deux très faciles, alors que (2) qui suit est difficile ; les vitesses  $v_1$  et  $v_{-1}$  peuvent donc devenir très grandes par rapport à  $v_2$ . Comme il s'agit de réactions renversables très rapides, on peut considérer qu'après une durée très courte, l'équilibre (1)/(-1) est atteint, d'où l'approximation :

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

Ceci permet de trouver la concentration de  $\text{N}_2\text{O}_2$  :

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

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

Finalement :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = \boxed{2 \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$$

Conclusion :

La réaction est d'ordre 2 par rapport à NO et d'ordre 1 par rapport à H<sub>2</sub> donc d'ordre global 3.

## II) Sulfonation du benzène dans différents solvants

On signale que la concentration des intermédiaires réactionnels C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> reste négligeable devant celle des réactifs et produits. Par conséquent, ce sont des espèces très réactives auxquelles on peut appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) : après le temps d'induction, leur concentration reste quasiment constante, donc ils sont formés et consommés quasiment à la même vitesse.

### Mécanisme 1

$$\frac{d[\text{C}_1]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

D'où :

$$k_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3] = (k_{-1} + k_2) [\text{C}_1]$$

...dont on tire :

$$[\text{C}_1] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{BH}] [\text{SO}_3]$$

La vitesse de réaction est donc :

$$v = \frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{C}_1] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{BH}] [\text{SO}_3]$$

Conclusion : si elle suivait ce mécanisme, la réaction serait dans tous les cas d'ordre 1 par rapport au benzène et d'ordre 1 par rapport à SO<sub>3</sub>, ce qui n'est pas le cas pour SO<sub>3</sub>.

Ce mécanisme peut donc être exclu.

### Mécanisme 2

$$\frac{d[\text{C}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

D'où :

$$k'_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2 = (k'_{-1} + k'_2 [\text{BH}]) [\text{C}_2]$$

...dont on tire :

$$[\text{C}_2] = \frac{k'_1}{k'_{-1} + k'_2 [\text{BH}]} [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2$$

La vitesse de réaction est donc :

$$v = \frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt} = 2v_2 = 2k'_2 [\text{C}_2] [\text{BH}] = \frac{2k'_1 k'_2}{k'_{-1} + k'_2 [\text{BH}]} [\text{BH}]^2 [\text{SO}_3]^2$$

Conclusion : si elle suivait ce mécanisme, la réaction serait sans ordre par rapport au benzène, sauf conditions particulières sur les constantes de vitesse, et dans tous les cas d'ordre 2 par rapport à  $\text{SO}_3$ . Ceci contredit les résultats expérimentaux.

Ce mécanisme peut donc être exclu.

### Mécanisme 3

$$\frac{d[\text{C}_1]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

De même :

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

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_2 \approx v_3$$

D'après la première relation, on trouve :

$$k''_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3] = (k''_{-1} + k''_2 [\text{SO}_3]) [\text{C}_1]$$

... dont on tire :

$$[\text{C}_1] = \frac{k''_1}{k''_{-1} + k''_2 [\text{SO}_3]} [\text{BH}] [\text{SO}_3]$$

La vitesse de réaction est donc, en utilisant aussi la deuxième relation :

$$v = \frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt} = 2v_3 = 2v_2 = 2k''_2 [\text{C}_1] [\text{SO}_3] = \frac{2k''_1 k''_2}{k''_{-1} + k''_2 [\text{SO}_3]} [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2$$

Dans tous les cas, l'ordre est 1 par rapport au benzène.

**Or un solvant peut déformer le profil énergétique d'une réaction, en solvatant plus ou moins certaines espèces. Un changement de solvant peut donc modifier les constantes cinétiques des différentes étapes.**

Ainsi, dans un solvant tel que  $k''_{-1} \ll k''_2 [\text{SO}_3]$ , la relation précédente se simplifie en :

$$v \approx 2k''_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3]$$

L'ordre est alors de 1 par rapport à  $\text{SO}_3$ .

Si, au contraire, le solvant est tel que  $k''_{-1} \gg k''_2 [\text{SO}_3]$ , alors la relation devient :

$$v \approx \frac{2k''_1 k''_2}{k''_{-1}} [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2$$

L'ordre est alors de 2 par rapport à  $\text{SO}_3$ .

Si le solvant est tel qu'aucune des deux simplifications précédentes n'est possible, alors la réaction est sans ordre par rapport à  $\text{SO}_3$ .

L'ensemble de ces résultats rend bien compte des constatations expérimentales : le mécanisme 3 est donc possible.