

CINÉTIQUE CHIMIQUE



EXERCICES

Chapitre 1

1 LOI D'ARRHENIUS

L'expérience montre que, à la température de $t = 160^\circ\text{C}$, le pentaoxyde d'azote N_2O_5 se décompose en phase gazeuse en dioxyde d'azote NO_2 et en dioxygène.

- 1) Écrire l'équation de la réaction de décomposition de N_2O_5 , avec un nombre stœchiométrique 1 devant N_2O_5 .

Une étude cinétique permet d'établir que la réaction admet un ordre α , de déterminer cet ordre ainsi que la constante cinétique k .

En travaillant à différentes températures, on a pu mesurer les constantes cinétiques suivantes :

t en $^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
k en s^{-1}	0,18	0,37	0,71	1,3	2,3

- 2) Quelle donnée du tableau nous renseigne sur la valeur de l'ordre α de la réaction ? En déduire la loi de vitesse de la réaction, c'est-à-dire l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du réactif et de la constante cinétique k .
- 3) Vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius et déterminer le facteur de fréquence et l'énergie d'activation.

2 SYNTHÈSE D'UN ÉTHER-OXYDE

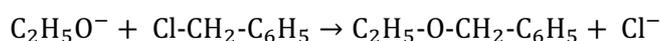
Cet exercice présente la démarche usuelle pour déterminer un ordre : on l'estime par une méthode différentielle, puis on le vérifie par méthode intégrale.

Notez également que l'on travaille en quantités stœchiométriques, l'étude cinétique permet donc d'accéder à l'ordre global.

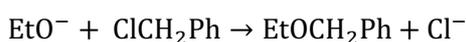
Huit ampoules renfermant chacune 9,0 mL d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $\frac{1}{9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont conservées à basse température. À chacune d'elles on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1,0 mL d'une solution alcoolique fraîche de chlorure de benzyle de concentration $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On scelle alors l'ampoule et on la porte très rapidement dans un thermostat, où on admet que sa température monte instantanément à la température d'équilibre.

Les ampoules sont alors retirées du thermostat après des durées variables, rapidement brisées dans un mélange d'acide sulfurique et d'éther qui bloque instantanément la réaction.

La réaction qui s'est produite dans l'ampoule a l'équation suivante :



On pourra utiliser la symbolisation simplifiée suivante :



On dose alors les ions chlorure Cl^- présents dans la phase aqueuse, ce qui donne les résultats suivants :

t/min	10	20	30	40	60	90	120	240
$n_{\text{Cl}^-}/(10^{-4} \text{ mol})$	1,7	2,8	3,7	4,4	5,5	6,4	7,0	8,3

- Tracer le graphe $[\text{Cl}^-]$ en fonction du temps (sur papier millimétré).
La méthode utilisée ici pour suivre la cinétique de la réaction est-elle une méthode chimique ou une méthode physique ? En quoi les contraintes liées à ce type de méthode sont-elles respectées ?
- Pour chaque valeur de t , déterminer graphiquement la valeur de la vitesse de la réaction (dont on précisera l'unité).
- Déduire de la question précédente une estimation de l'ordre global de la réaction et de la constante de vitesse.
Indication : Calculer les concentrations initiales, conclure, puis linéariser l'expression $v = k[\text{ClCH}_2\text{Ph}]^\alpha [\text{EtO}^-]^\beta$.
- Vérification par la méthode intégrale : déterminer quelle expression de la concentration en Cl^- on doit porter en fonction de t pour obtenir une représentation linéaire permettant de vérifier l'ordre estimé précédemment.
Tracer alors le graphe, confirmer l'ordre de la réaction et déterminer avec précision la constante cinétique k .
- Proposer une adaptation de la méthode permettant de déterminer les ordres partiels.

3 DÉCOMPOSITION DU PENTAOXYDE DE DIAZOTE

Cet exercice est consacré à un suivi cinétique en phase gazeuse ; le point crucial est d'établir l'expression de la pression totale en fonction du temps (question 2) et de la linéariser.

On se propose de déterminer la constante cinétique k d'une réaction d'ordre 1.

La réaction suivante : $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ est réalisée vers 160°C en phase gazeuse où on considère qu'elle est la seule à se produire. On admet de plus que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. La réaction est étudiée dans un récipient de volume constant.

À l'instant initial $t = 0$, on introduit N_2O_5 pur dans l'enceinte, à la concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$.

On note P_0 la pression initiale dans l'enceinte.

- Exprimer la concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en fonction de t , k et $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$, puis la pression partielle $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ en fonction de t , k et P_0 .
- Pratiquement, il est extrêmement difficile de mesurer directement des pressions partielles, alors que la mesure de la pression totale est très facile.

Des mesures manométriques au cours du temps ont fourni le tableau de résultats suivants :

t/s	0	600	1200	2400	3600	4800	6000	7200
P/mmHg	348	478	581	707	784	815	842	855

Montrer que la pression totale P en fonction de t , k et P_0 devrait suivre la loi modèle :

$$P = \frac{P_0}{2} (5 - 3 \exp(-kt))$$

Quelle fonction de la pression $F(P)$ doit-on porter en fonction de t pour obtenir une représentation **affine** ? Vérifier que le tableau de valeurs expérimentales ci-dessus est compatible avec cette loi et en déduire la valeur de la constante cinétique k .

- À 160°C , il faut 37 minutes et 30 secondes pour que $\frac{2}{3}$ de N_2O_5 ait réagi.
Calculer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
Calculer le temps de demi-réaction à cette température.
Que deviendrait-il si on réalisait la même manipulation en doublant la pression initiale ?

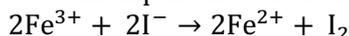
- 4) Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de $103 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. À quelle température faudra-t-il réaliser la réaction si on veut que 95% du réactif soit transformé au bout de 30 minutes ?

Note : le millimètre de mercure (mmHg) est une unité de pression héritée des anciens baromètres à colonnes de mercure. Par définition : $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$

4 OXYDATION DES IONS IODURES PAR LES IONS FERRIQUES

Cet exercice est consacré à l'étude des ordres partiels par la méthode des vitesses initiales. On travaille par séries de linéarisations.

On oxyde une solution d'iodure de potassium KI par une solution de nitrate ferrique :



On réalise deux séries d'expériences à température constante. Pour chacune d'elles, on détermine la vitesse initiale par une méthode dite de « l'horloge à iode », non exposée ici.

Pour la première série, la concentration initiale en I^{-} est la même : $[\text{I}^{-}]_0 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$[\text{Fe}^{3+}]_0 / (10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1,67	8,21	18,18	25,15
$v_0 / (10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0,12	0,58	1,28	1,78

Pour la deuxième série, la concentration initiale en Fe^{3+} est la même :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[\text{I}^{-}]_0 / (10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	4,00	9,59	12,96	13,31
$v_0 / (10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0,12	0,68	1,24	1,31

Montrer que la réaction admet un ordre initial ; déterminer les ordres partiels par rapport à I^{-} et par rapport à Fe^{3+} , ainsi que la constante cinétique correspondante.

5 UTILISATION DU SOUFRE RADIOACTIF COMME TRACEUR BIOLOGIQUE

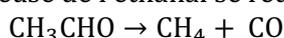
Les méthodes de la cinétique chimique peuvent également s'appliquer pour une transformation nucléaire !

L'isotope ^{38}S est radioactif avec une période (ou durée de demi-vie) de $\tau = 2,84 \text{ h}$; il est utilisé pour étudier le métabolisme des protéines. On considère un échantillon de protéine marqué avec l'isotope ^{38}S ; cet échantillon présente une activité initiale de $4,8 \cdot 10^4$ désintégrations par minute. Calculer l'activité de cet échantillon au bout de 8 h et au bout de 24 h.

6 DÉCOMPOSITION DE L'ÉTHANAL GAZEUX

On étudie ici une vitesse de réaction par la méthode des temps de demi-réaction. S'agissant d'une réaction en phase gazeuse, il faut exprimer le temps de demi-réaction en fonction de la pression initiale...

À 518°C , la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal se réduit à :



On réalise la réaction à volume constant pour diverses valeurs de la pression initiale dans l'enceinte, et on détermine alors le temps de demi-réaction τ .

Les gaz sont supposés parfaits.

- 1) Proposer une méthode expérimentale pour déterminer τ au moyen d'un capteur de pression.

2) On a obtenu les résultats expérimentaux suivants :

P_0/mmHg	100	161	204	290	400	459
τ/s	1400	860	675	492	355	308

Expliquer pourquoi une simple analyse rapide des résultats permet de prévoir que la réaction est d'ordre 2. En déduire la représentation graphique qui permet de confirmer cette hypothèse. Déterminer la constante cinétique avec précision.

Note : le millimètre de mercure (mmHg) est une unité de pression héritée des anciens baromètres à colonnes de mercure. Par définition : 1 atm = 1,01325 bar = 760 mmHg

7 HYDROLYSE DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE

On utilise ici la méthode conductimétrique pour le suivi d'une réaction en solution aqueuse produisant des ions. N'oubliez pas de remarquer la situation de dégénérescence de l'ordre.

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie. On note σ la conductivité de la solution et λ_{i0} la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion i .

1) En supposant la réaction d'ordre 1, de constante cinétique k , établir la relation entre C , C_0 , k et t où $C = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ à l'instant t et $C_0 = [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ à l'instant $t = 0$.

En déduire : $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$, où σ_∞ représente la conductivité de la solution quand t tend vers l'infini.

2) On place sur un agitateur magnétique un becher contenant 80 mL d'un mélange eau-acétone et 20 mL de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acétone, puis on y introduit la cellule conductimétrique. On enregistre σ en fonction du temps t , et les valeurs de $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = f(t)$ sont données dans le tableau ci-dessous :

t (s)	0	29	60	80	100	120
y	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13	-1,33

Vérifier graphiquement que la réaction est d'ordre 1.
En déduire k et préciser son unité.

8 CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

On étudie la réaction en solution aqueuse à 25°C :



Sa constante d'équilibre vaut $K = 10^{46,3}$.

1) Réaction étudiée

- Exprimer la constante d'équilibre K en fonction des diverses concentrations à l'équilibre.
- D'après la valeur de K , la réaction est-elle, dans l'état final $t \rightarrow +\infty$, totale ? quasi-totale ?
- Dans cette réaction, seul le diiode est coloré. Préciser la couleur du diiode en solution aqueuse.

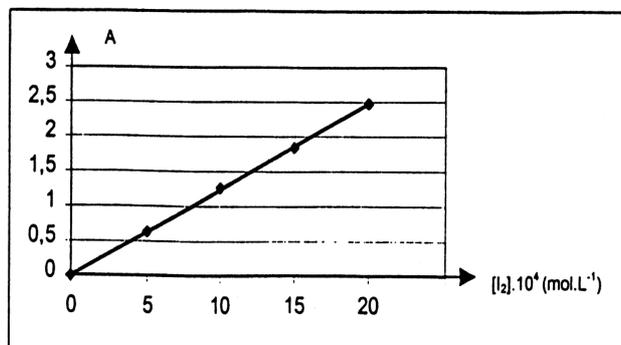
2) Suivi de la réaction

La réaction (1) est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

- Qu'appelle-t-on absorbance d'une solution ? Quelle est son unité ? Comment la mesure-t-on ?

- b) Énoncer la loi de Beer-Lambert. Si on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Pourquoi ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?
- c) Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur du diiode.

À la longueur d'onde de 454 nm, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode préparées à partir d'une solution mère de diiode à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient la courbe suivante :



- d) Expliquer comment vous prépareriez 20 mL de la solution de diiode à $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir de la solution mère (volumes prélevés, verrerie utilisée).
- e) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

3) Étude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel p par rapport aux ions iodure et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxodisulfate.

À l'instant $t = 0$, on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à $0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 15 mL de solution de peroxodisulfate d'ammonium à $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a) Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. En déduire à quel ordre partiel n ou bien p on pourra accéder par cette expérience. Donner l'expression de la constante cinétique apparente.

On obtient les résultats suivants :

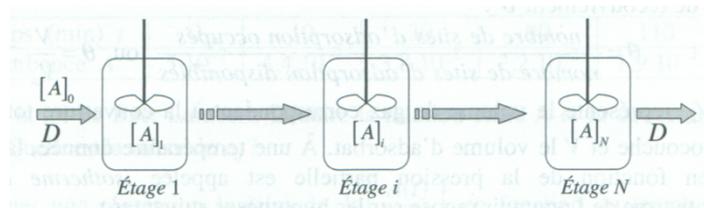
$t \text{ (min)}$	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

Après plusieurs heures, l'absorbance se fixe à la valeur $A_\infty = 2,925$.

- b) On fait l'hypothèse que la cinétique est d'ordre 1. Déterminer quelle expression de l'absorbance et de A_∞ il faut porter en fonction du temps pour obtenir une représentation linéaire.
- c) Faire le tracé précédent, l'exploiter : vérifier que l'ordre est 1 et déterminer la constante apparente de vitesse.
- d) Expliquer dans quelles conditions de concentrations il faut se placer pour que l'expérience donne accès à l'ordre global de la réaction.
- e) On trouve alors que l'ordre global vaut 2. Donner n , p et la constante cinétique réelle k de la réaction.

9 RÉACTEURS OUVERTS PARFAITEMENT AGITÉS EN SÉRIE

On considère la réaction suivante $A \xrightarrow{k} \text{produits}$ d'ordre 1. Cette réaction a lieu dans un réacteur isotherme constitué de N étages identiques, de volumes réactionnels V et parfaitement agités. Le réacteur est alimenté en permanence à débit volumique constant D par une solution de A de concentration $[A]_0$. En régime permanent, on constate que les concentrations $[A]_1, \dots, [A]_i, \dots, [A]_N$ en A dans les étages 1, ..., i , ..., N sont constantes dans le temps.



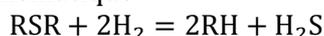
- 1) À partir d'un bilan de matière, trouver la relation liant $[A]_i$ et $[A]_{i-1}$.
On pose $\frac{V}{D} = \tau$. Quelle est la signification physique de ce paramètre ?
- 2) Calculer le nombre d'étages à utiliser pour que le taux de conversion de A soit supérieur ou égal à 0,8 à la sortie du réacteur.
- 3) Quel serait le volume V' d'un réacteur à un seul étage réalisant le même taux de conversion ?

Données :

$V = 50 \text{ L}$; $D = 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; temps de demi-réaction : $t_{1/2} = 13 \text{ min}$.

10 DÉSULFURATION DU GAZOLE DANS UN RCPA

Le gazole est un mélange liquide d'hydrocarbures notés RH et d'hydrocarbures soufrés notés RSR. Il doit être désulfuré selon la réaction schématisée :



On opère vers 350°C , en présence de catalyseur et de dihydrogène en très large excès, dans un réacteur ouvert parfaitement agité de volume V , fonctionnant en régime stationnaire.

On souhaite déterminer l'ordre n de la réaction de désulfuration par rapport à RSR. Pour cela, on fait fonctionner le réacteur avec différents débits Q_i de gazole. Une fois le régime stationnaire établi, on mesure la concentration de RSR en sortie de réacteur. La concentration de RSR en entrée du réacteur est égale à $[\text{RSR}]_E = 30 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ pour toutes les expériences.

On reporte ci-dessus les concentrations de sortie mesurées pour chaque expérience i en fonction du temps de passage de RSR dans le réacteur.

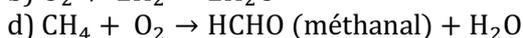
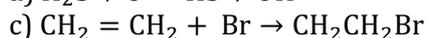
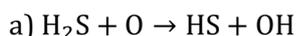
$\frac{\tau_i}{\text{h}}$	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$\frac{[\text{RSR}]_{S,i}}{\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}$	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

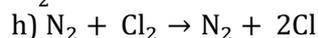
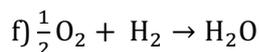
- 1) Quel est le lien entre le temps de passage τ_i du réactif et le débit Q_i dans le réacteur ?
- 2) On note $J_{\text{RSR},E} = \frac{dn_{\text{RSR},E}}{dt}$ et $J_{\text{RSR},S} = \frac{dn_{\text{RSR},S}}{dt}$ les flux de matière de RSR respectivement entrant et sortant du réacteur ; exprimer $\frac{dn_{\text{RSR}}}{dt}$ dans le réacteur en fonction de ces flux entrant et sortant et de la vitesse de la réaction de désulfuration.
- 3) Que devient la relation précédente en régime stationnaire ? En déduire la relation entre la vitesse de la réaction, le temps de passage, et les concentrations d'entrée et de sortie.
- 4) En utilisant les résultats expérimentaux, déterminer l'ordre de la réaction de désulfuration, ainsi que la constante de vitesse.

Chapitre 2

11 ACTES ÉLÉMENTAIRES

Pour chacune des réactions suivantes, déterminer s'il est probable ou non qu'elles correspondent à un processus élémentaire. Justifier.

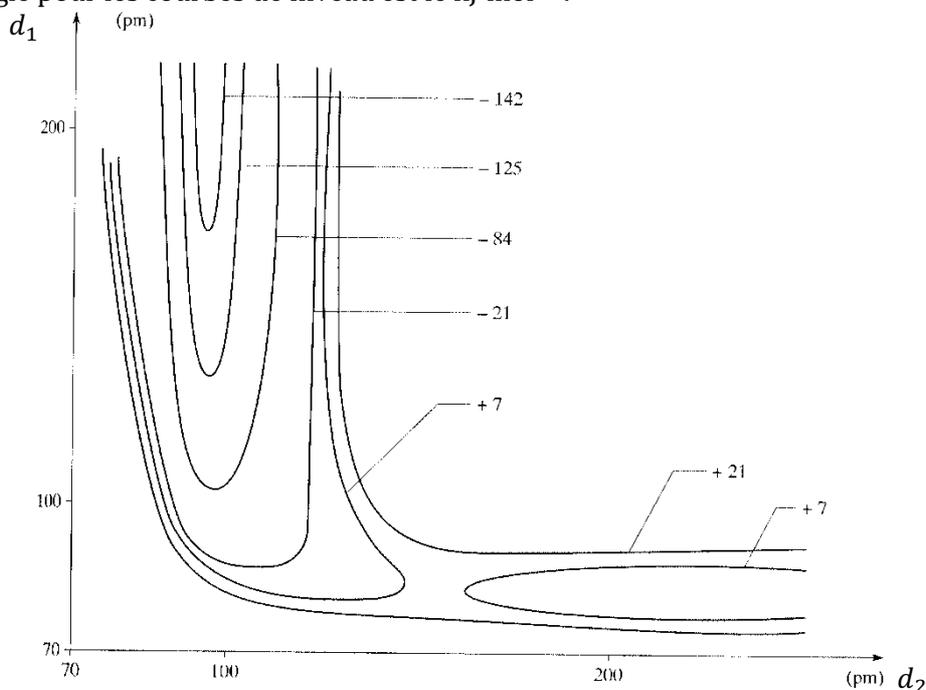




12 PROFIL ÉNERGÉTIQUE D'UN CHOC

Le diagramme figurant ci-après représente les courbes de niveau de la surface d'énergie potentielle pour la réaction élémentaire : $F + H_2 \rightarrow FH + H$ au cours de laquelle les trois atomes restent alignés.

L'unité d'énergie pour les courbes de niveau est le $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



On porte sur les axes les distances interatomiques H – H (notée d_{HH}) et F – H (notée d_{FH}). Ces distances sont provisoirement notées d_1 et d_2 sur le graphique ; on les attribuera à d_{HH} et d_{FH} dans la question 1).

- On sait qu'une molécule H_2 isolée a pour longueur de liaison $\ell_{HH} = 83 \text{ pm}$, alors qu'une molécule FH isolée a pour longueur de liaison $\ell_{FH} = 95 \text{ pm}$. Attribuer à d_1 et d_2 les distances interatomiques d_{HH} et d_{FH} et identifier, sur le diagramme, la région représentant les réactifs et celle correspondant aux produits.
- Sur certaines courbes de niveau, l'énergie potentielle est négative, alors que sur d'autres, elle est positive : quelle référence, selon vous, a été choisie pour le « zéro » d'énergie ?
- La réaction est-elle exo ou endothermique ? Évaluer, sur le diagramme, la variation d'énergie qui accompagne la réaction. L'énergie de liaison de H_2 est voisine de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; en déduire l'énergie de liaison de FH .
- Représenter, sur le diagramme, le chemin réactionnel le plus probable. Définir la coordonnée de réaction C.R. correspondante.
- Représenter, sur un diagramme $E_p = f(\text{C.R.})$, l'évolution du système. Faire apparaître l'état de transition. Évaluer l'énergie d'activation. Cette énergie d'activation est-elle directement liée aux énergies de liaison de H_2 et de FH ?

Chapitre 3

13 CONTRÔLE CINÉTIQUE VS CONTRÔLE THERMODYNAMIQUE

Un industriel désire synthétiser l'acide α -naphtalènesulfonique comme précurseur dans la synthèse d'un additif pour les peintures.

En utilisant les documents suivants et en s'appuyant sur des graphes judicieusement choisis (créés par exemple grâce au logiciel de simulation ChimGéné), proposer des conditions opératoires permettant d'obtenir sélectivement l'acide α -naphtalènesulfonique.

Document 1 : Naphtalène et acide naphtalènesulfonique

Le naphtalène, représenté figure 1, est utilisé dans l'industrie chimique, notamment en tant qu'intermédiaire de synthèse dans la fabrication des colorants (alizarine, indigo, colorants azoïques), des produits pharmaceutiques (naphtols, mercurochrome, rhodamines), des matières plastiques (résines phtaliques et glycérophtaliques), des plastifiants (phtalates d'éthyle et de butyle), des parfums, des tanins, etc.

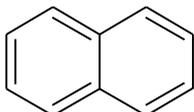
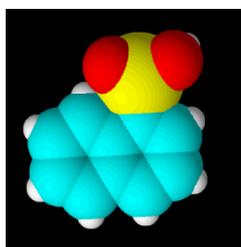
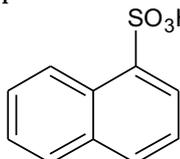


Figure 1 : molécule de naphtalène

Les naphtalènesulfonates, bases conjuguées des acides naphtalènesulfoniques, et leurs dérivés sont des agents tensio-actifs utilisés comme dispersants ou agents mouillants en peinture, teinture et formulation de papier d'emballage.

Différents isomères de l'acide naphtalènesulfonique existent. Deux d'entre eux sont représentés et modélisés figure 2 : leur stabilité relative dépend de la position du groupe acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$), qui génère plus ou moins de gêne stérique avec le reste de la molécule.

Acide α -naphtalènesulfonique



Acide β -naphtalènesulfonique

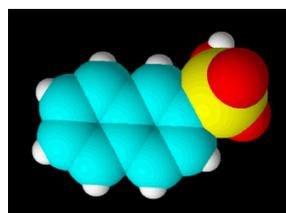
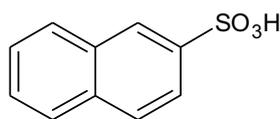


Figure 2 : modèles moléculaires compacts des isomères α et β de l'acide naphtalènesulfonique

Source : Encyclopédie Universalis et fiche Ineris du naphtalène – Logiciel ChemsSketch

Document 2 : Sélectivité d'une réaction : Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique

Il existe des systèmes au sein desquels un réactif peut fournir deux produits différents. En fonction des conditions opératoires (température, solvant, durée de la transformation), l'expérimentateur peut orienter la transformation vers l'obtention majoritaire de l'un ou de l'autre : on appelle contrôle cinétique et contrôle thermodynamique les conditions opératoires particulières menant à l'un ou à l'autre des produits.

Les conditions opératoires peuvent influencer le type de contrôle et donc la sélectivité d'une réaction :

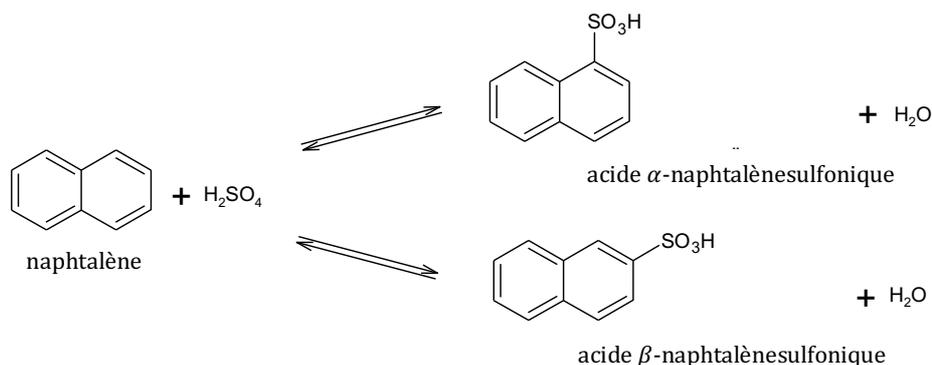
Contrôle thermodynamique	Contrôle cinétique
<ul style="list-style-type: none"> - Température élevée - Grande durée de réaction - Solvant approprié* 	<ul style="list-style-type: none"> - Température basse - Faible durée de réaction - Solvant approprié* - Catalyseur approprié**

*Le solvant peut influencer la réaction car il peut éventuellement stabiliser davantage un produit qu'un autre. Il peut également influencer la stabilité des complexes activés.

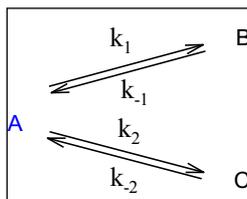
**Un catalyseur permet d'accélérer une réaction par modification du chemin réactionnel et donc abaissement de l'énergie d'activation.

Document 3 : Réaction de sulfonation du naphthalène

La monosulfonation du naphthalène par une solution aqueuse d'acide sulfurique en excès peut conduire à la formation de deux isomères : l'acide naphthalène-1-sulfonique et l'acide naphthalène-2-sulfonique nommés respectivement acide α -naphthalènesulfonique et acide β -naphthalènesulfonique. La transformation a généralement lieu entre 80 °C et 180 °C selon le produit cherché.



Cette transformation peut se modéliser par un mécanisme qui comporte deux étapes comme le montre le schéma réactionnel suivant :



Valeurs des constantes pour la modélisation :

$$k_1 = 2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \quad k_2 = 0,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \quad k_{-2} = 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

Source : *Electrophilic Substitution in Naphthalene: Kinetic vs Thermodynamic Control*. J. Chem. Educ., 1999, 76 (9), p 1246

14 MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE OUVERTE

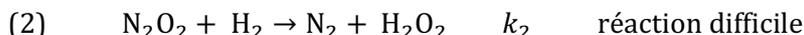
I) Hydrogénation du monoxyde d'azote

Cette première partie illustre l'exemple ultra classique d'un mécanisme « avec pré-équilibre rapide ». Distinguez bien l'étape cinétiquement déterminante. Demandez-vous à quelles espèces l'AEQS est applicable et à quelles espèces elle ne l'est pas.

On considère la réaction d'équation : $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

1) Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.

2) On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :

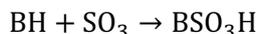


Déduire de ce mécanisme la vitesse de formation de H_2O en fonction des concentrations $[\text{NO}]$ et $[\text{H}_2]$.

II) Sulfonation du benzène dans différents solvants

Cet exercice montre à nouveau comment la cinétique permet d'écartier ou de conforter certains mécanismes envisagés.

On étudie la cinétique de la sulfonation du benzène (C_6H_6 , noté BH dans cet exercice) par le trioxyde de soufre SO_3 fraîchement préparé et préalablement dissous dans un solvant tel que le chlorométhane ou le tétrachlorométhane. L'équation chimique est :

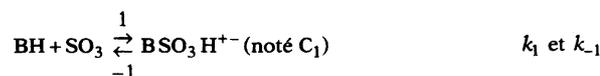


Les résultats essentiels peuvent être résumés de la façon suivante :

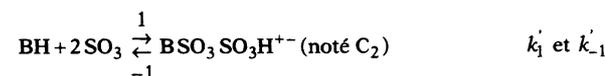
Dans tous les solvants, la réaction est d'ordre un par rapport au benzène. Par contre, suivant le solvant, on observe une réaction d'ordre un, d'ordre deux, ou sans ordre apparent par rapport au trioxyde de soufre.

On cherche à rendre compte de ces résultats à l'aide d'un mécanisme réactionnel indépendant du solvant. On envisage de choisir parmi les trois mécanismes plausibles suivants, dans lesquels interviennent les complexes d'addition intermédiaires BSO_3H^\pm (noté C_1) et $BSO_3SO_3H^\pm$ (noté C_2) :

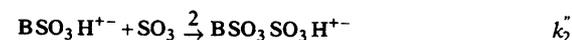
Mécanisme 1 : Constantes de vitesse



Mécanisme 2 :



Mécanisme 3 :



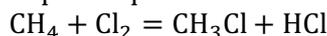
L'analyse chromatographique prouve que les concentrations des deux complexes d'addition intermédiaires demeurent constamment très faibles (inférieures au seuil de détection de cette technique performante après une durée transitoire).

- 1) Pour chaque mécanisme, retrouver la loi de vitesse.
- 2) Montrer que les mécanismes 1 et 2 ne peuvent rendre compte des résultats expérimentaux. À quelle condition sur les ordres de grandeur de certaines constantes de vitesse le mécanisme 3 peut-il rendre compte de l'ensemble de ces résultats ?

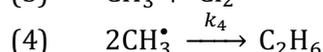
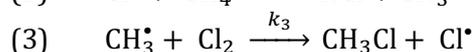
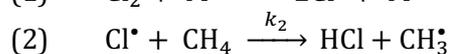
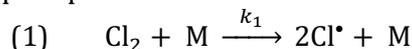
15 MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE FERMÉE (RÉACTIONS EN CHAÎNE)

I) Halogénéation du méthane

La réaction d'halogénéation du méthane a pour équation :



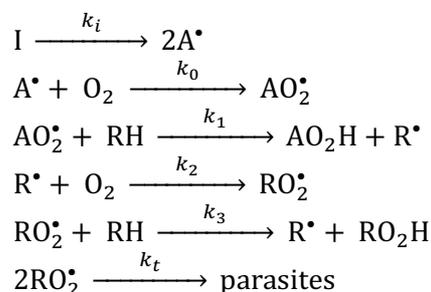
On propose pour cette réaction le mécanisme suivant :



- L'acte élémentaire (4) nécessite-t-il l'intervention d'un partenaire de choc ?
- Déterminer la loi de vitesse. La réaction admet-elle un ordre ?

II) Première étape de la combustion d'un alcane RH

On s'intéresse à la réaction d'équation : $\text{RH} + \text{O}_2 = \text{RO}_2\text{H}$, pour laquelle le mécanisme suivant est proposé :



L'initiateur de radicaux I pourra être noté A_2 car il se décompose en deux radicaux A^\bullet .
Les produits parasites sont R_2O_4 , ou des produits de décomposition de R_2O_4 .

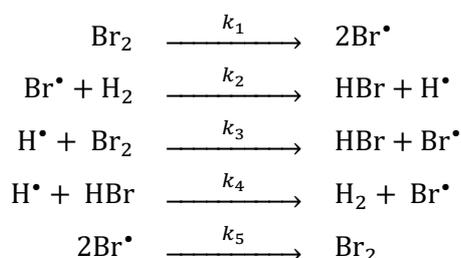
Déduire du mécanisme que la vitesse de formation du produit RO_2H est de la forme : $v = \alpha\sqrt{[\text{I}]} \times [\text{RH}]$.
Expliciter α en fonction des différentes constantes de vitesse.

III) Préparation de HBr

Il a été déterminé expérimentalement que la synthèse de HBr à partir de H_2 et Br_2 en phase gazeuse, d'équation $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Br}_2 = \text{HBr}$ admettait la loi de vitesse :

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Pour cette réaction, on a proposé le mécanisme suivant :



- 1) La réaction admet-elle un ordre courant ? un ordre initial ?
- 2) L'énergie de liaison du dibrome est de $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle du dihydrogène est de $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction démarre lorsqu'on éclaire le mélange des gaz par une lumière bleue de longueur d'onde $\lambda = 470 \text{ nm}$. Calculer l'énergie des photons de cette lumière monochromatique et en déduire la possibilité de l'initiation photochimique.
Données : constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; vitesse de la lumière : $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.
- 3) L'étape de constante k_5 devrait plutôt s'écrire : $2\text{Br}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2 + \text{M}$, où M désigne une molécule quelconque du mélange en réaction, ou bien une molécule des parois du réacteur. Expliquer pourquoi on fait intervenir la molécule M dans la combinaison de deux atomes Br en une molécule Br_2 .
- 4) Montrer que le mécanisme proposé conduit bien à la loi de vitesse expérimentale observée.

16 ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ION AZOTURE

On admet que la loi de vitesse de la réaction d'équation $I_3^- + 2N_3^- \xrightarrow{CS_2} 3I^- + 3N_{2(g)}$ peut se mettre sous la forme : $v = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k \cdot [I_3^-]^\alpha \cdot [N_3^-]^\beta \cdot [CS_2]^\gamma$

A) Étude expérimentale

1) Rôle du sulfure de carbone

Le sulfure de carbone CS_2 n'intervient pas dans l'équation chimique de la réaction. Pourtant, la réaction n'a pas lieu en son absence, et est d'autant plus rapide que la concentration en CS_2 est élevée.

a) Comment qualifie-t-on CS_2 quant à ses propriétés sur la cinétique de la réaction ?

On peut déterminer la valeur de γ par la méthode des vitesses initiales.

Pour cela, on réalise plusieurs expériences en partant toujours des mêmes concentrations initiales de I_3^- et de N_3^- . On s'aperçoit alors que la vitesse initiale v_0 est proportionnelle à la concentration de CS_2 .

b) En déduire la valeur de γ en justifiant de manière concise.

2) Suivi spectrophotométrique

L'ion triiodure est brun en solution aqueuse et c'est la seule espèce colorée. On peut donc suivre la réaction par spectrophotométrie.

La longueur d'onde choisie pour l'étude est de $\lambda = 450$ nm, car le spectre de I_3^- en solution aqueuse présente un épaulement à cette longueur d'onde. (On ne choisit pas λ_{max} car les valeurs d'absorbance seraient trop élevées pour avoir des résultats précis).

a) Quelle courbe est appelée « spectre de I_3^- en solution aqueuse » ?

b) Qu'est-ce qu'un « épaulement » ? Pourquoi se place-t-on de préférence à un épaulement pour ce suivi cinétique, plutôt qu'à une longueur d'onde quelconque ?

On mélange les solutions de triiodure de potassium et d'azoture de sodium dans un erlenmeyer, de telle sorte que les concentrations initiales soient :

$$[I_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [N_3^-]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On agite au moyen d'un agitateur magnétique et on ajoute une goutte de sulfure de carbone.

Après quelques secondes d'agitation vigoureuse, on introduit la solution dans une cuve de mesure que l'on place dans le spectrophotomètre.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (deux premières colonnes) et le graphe $A = f(t)$ est fourni (Courbe n°1) :

t/min		Pente ($p = \frac{dA}{dt}$)/min ⁻¹
0	0,980	-0,040
2	0,897	
4	0,821	
6	0,751	
8	0,687	
10	0,629	-0,029
12	0,575	
14	0,526	
16	0,482	
18	0,441	
20	0,403	-0,018
22	0,369	
24	0,338	
26	0,309	
28	0,283	

t/min	A	Pente ($p = \frac{dA}{dt}$)/min ⁻¹
30	0,259	-0,010
32	0,237	
34	0,217	
36	0,198	
38	0,181	
40	0,166	-0,007
42	0,152	
44	0,139	
46	0,127	
48	0,116	
50	0,106	-0,005
52	0,097	
54	0,089	
56	0,082	
58	0,075	
60	0,068	-0,003

- c) Montrer que dans les conditions où cette expérience est menée, l'exploitation des résultats conduit à déterminer l'ordre global $\alpha + \beta$ de la réaction.

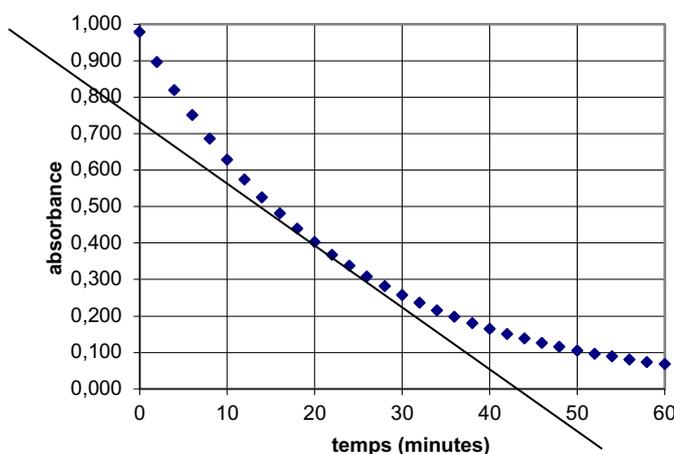
Établir pour cela que la vitesse peut s'écrire ici $v = k_{app} \times [I_3^-]^{\alpha+\beta}$ où k_{app} est une constante que l'on exprimera en fonction de k , $[CS_2]_0^{\gamma}$ et de β .

Comme on n'a aucune idée de l'ordre $\alpha + \beta$ de la réaction, on va tout d'abord exploiter les données par la **méthode différentielle**. Pour cela, on a tracé les tangentes à la courbe n°1 en certains points et on a déterminé leur coefficient directeur (ou « pente ») p (un seul tracé de tangente, à $t = 20$ min, figure sur la courbe ci-dessus dans un souci de lisibilité).

Les pentes ainsi déterminées sont fournies dans la troisième colonne du tableau de valeurs précédent.

- d) Soient ϵ le coefficient d'extinction molaire de I_3^- à 450 nm et L la longueur de la cuve de mesure. Établir la relation suivante : $-p = k_{app} \cdot (\epsilon L)^{1-\alpha-\beta} \cdot A^{\alpha+\beta}$.
- e) En déduire quelle courbe il faut tracer pour déterminer l'ordre $\alpha + \beta$ au moyen d'une régression linéaire.
- f) Effectuer l'exploitation, conclure sur l'ordre trouvé et sur la précision du résultat.

Absorbance en fonction du temps



Courbe n°1

La méthode différentielle précédente conduit à penser que l'ordre de la réaction est très probablement de $\alpha + \beta = 1$.

- g) Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par la **méthode intégrale**. Donner la constante de vitesse k_{app} avec précision.

Remarque : l'énoncé de cette question g) est volontairement succinct. À vous de justifier quelle courbe il faut tracer, de faire l'exploitation et de donner les conclusions.

3) Deuxième suivi spectrophotométrique

On réalise la même expérience que précédemment, mais en choisissant les conditions initiales différemment :

$$[I_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [N_3^-]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

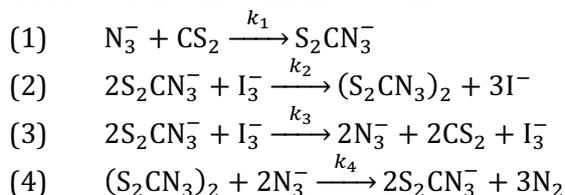
Dans ces conditions, on s'aperçoit que l'absorbance décroît linéairement avec le temps.

Après avoir atteint la valeur zéro, l'absorbance n'évolue plus.

- a) En déduire les ordres α et β en justifiant très soigneusement la réponse.
- b) En déduire, à partir de k_{app} de la question 2, la constante de vitesse réelle k de la réaction. La concentration de CS_2 dans les conditions de l'expérience est estimée à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B) Mécanisme réactionnel

On propose pour la réaction le mécanisme suivant :

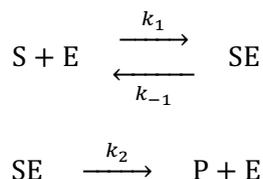


Les intermédiaires S_2CN_3^- et $(\text{S}_2\text{CN}_3)_2$ sont des intermédiaires très réactifs à courte durée de vie.

- 4) Établir la loi de vitesse de la réaction (si une méthode d'approximation est nécessaire, l'énoncer.)
Donner l'expression de k en fonction des constantes de vitesses k_i des différentes étapes.
- 5) Par comparaison avec les résultats expérimentaux de la partie A, choisir la bonne réponse parmi ces trois propositions en justifiant :
 - a) Le mécanisme proposé est faux ;
 - b) Il est possible que le mécanisme proposé soit le bon ;
 - c) Il est certain que le mécanisme proposé est le bon.

17 MODÈLE DE LA CATALYSE ENZYMATIQUE

Les réactions dans le monde du vivant ont besoin d'être accélérées par l'action des enzymes, catalyseurs de haute spécificité dont la structure est celle des protéines. La transformation du réactif, appelé dans ce cas le substrat S en un produit P, catalysée par l'enzyme E suit alors le mécanisme simplifié présenté ci-dessous :



SE est un intermédiaire de réaction, appelé complexe enzyme-substrat. On désire établir la loi cinétique de ce type de mécanisme en fonction des grandeurs accessibles lors d'expériences in vitro, c'est-à-dire les concentrations introduites en substrat et en enzyme.

Dans toutes les expériences, la concentration introduite en enzyme, notée $[\text{E}]_0$ est toujours très inférieure à la concentration introduite en substrat $[\text{S}]_0$.

Établissement de la loi cinétique

- 1) On définit la vitesse v de la réaction comme la vitesse d'apparition du produit P. Donner l'expression de v en fonction de k_2 .
- 2) Afin d'expliquer des résultats expérimentaux, en 1913, Leonor Michaelis et Maud Menten firent l'hypothèse que la première étape constitue un pré-équilibre rapide, c'est-à-dire qu'à chaque instant, la vitesse de réaction dans le sens direct est égale à la vitesse de réaction dans le sens contraire, pour la première étape.
En déduire l'expression de v qu'ils trouvèrent en fonction de $[\text{S}]$, de k_2 , du rapport $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$ et de $[\text{E}]_0$, concentration en enzyme introduite dans le système.
- 3) Il est souvent plus facile de mesurer la vitesse initiale de la réaction, notée v_0 . Donner l'expression de v_0 en fonction de la concentration introduite en substrat $[\text{S}]_0$.
- 4) Ultérieurement aux travaux initiaux de Michaelis et Menten, des auteurs ont proposé de substituer à l'hypothèse du pré-équilibre rapide, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire appliquée au complexe enzyme-substrat.
Montrer que la loi de vitesse v obtenue est comparable à celle trouvée à la question 2.

Analyse graphique

- 5) Tracer et commenter l'allure du graphe donnant la vitesse initiale v_0 en fonction de la concentration introduite en substrat $[S]_0$. Exprimer la vitesse asymptotique $v_{0,max}$ en fonction de k_2 et $[E]_0$ puis exprimer v en fonction de $v_{0,max}$ notamment.
- 6) Comment peut-on mesurer graphiquement la valeur de K_M , constante de Michaelis-Menten ? Afin d'avoir une bonne adaptation de l'enzyme au substrat, faut-il que K_M soit élevée ou faible ?
- 7) Expérimentalement, on réalise plusieurs expériences en mesurant pour chacune d'elles v_0 pour $[S]_0$ donnée. Afin d'améliorer la mesure de K_M , on trace alors $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[S]_0}$ (représentation dite de Lineweaver et Burke). Comment lit-on alors K_M ? Comment évalue-t-on k_2 ? En quoi cette méthode améliore-t-elle la précision des mesures ?