

Corrigé exercice 1

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 H₂), mais le nombre $\frac{1}{2}$ devant N₂ 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 H₂O, 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, H₂O₂.

H₂O₂ 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, N₂O₂. Mais attention, N₂O₂ 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 N₂O₂ :

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

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

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 H₂ donc d'ordre global 3.

II) Sulfonation du benzène dans différents solvants

On signale que la concentration des intermédiaires réactionnels C₁ ou C₂ 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 varie très peu par rapport à celle des réactants, 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 SO₃. Or l'expérience montre que dans certains solvants, l'ordre partiel de SO₃ n'est pas 1.

Ce mécanisme ne rend pas compte de ce fait, et 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 :

$$[C_2] = \frac{k'_1}{k'_{-1} + k'_2[BH]} [BH] [SO_3]^2$$

La vitesse de réaction est donc :

$$v = \frac{d[B\text{SO}_3\text{H}]}{dt} = 2v_2 = 2k'_2 [C_2] [BH] = \frac{2k'_1 k'_2}{k'_{-1} + k'_2[BH]} [BH]^2 [SO_3]^2$$

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 SO_3 . Ceci contredit les résultats expérimentaux. Ce mécanisme peut donc être exclu.

Mécanisme 3

$$\frac{d[C_1]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, on déduit :

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

De même :

$$\frac{d[C_2]}{dt} = v_2 - v_3$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_2 \approx v_3$$

D'après la première relation, on trouve :

$$k''_1 [BH] [SO_3] = (k''_{-1} + k''_2[SO_3]) [C_1]$$

... dont on tire :

$$[C_1] = \frac{k''_1}{k''_{-1} + k''_2[SO_3]} [BH] [SO_3]$$

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

$$v = \frac{d[B\text{SO}_3\text{H}]}{dt} = 2v_3 = 2v_2 = 2k''_2 [C_1] [SO_3] = \frac{2k''_1 k''_2}{k''_{-1} + k''_2[SO_3]} [BH] [SO_3]^2$$

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 (le solvant est un *facteur cinétique*).

Ainsi, dans un solvant tel que $k''_{-1} \ll k''_2[SO_3]$, la relation précédente se simplifie en :

$$v \approx 2k''_1 [BH] [SO_3]$$

L'ordre est alors de 1 par rapport à SO_3 .

Si, au contraire, le solvant est tel que $k''_{-1} \gg k''_2[SO_3]$, alors la relation devient :

$$v \approx \frac{2k''_1 k''_2}{k''_{-1}} [BH] [SO_3]^2$$

L'ordre est alors de 2 par rapport à 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 SO_3 .

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