

## Transformation de la matière : évolution temporelle d'un système chimique (cinétique chimique) – Chapitre 2 : Modélisation microscopique, mécanismes réactionnels

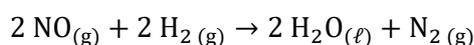


### Exercices d'application

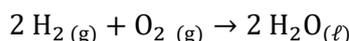
## 1

### Vérification des connaissances

1. L'équation de réaction ci-dessous pourrait-elle correspondre à celle d'une réaction se déroulant en un seul acte élémentaire ?

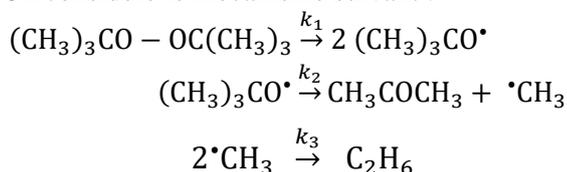


2. En analysant juste la molécularité, l'équation de réaction ci-dessous pourrait-elle correspondre à celle d'une réaction se déroulant en un seul acte élémentaire ?

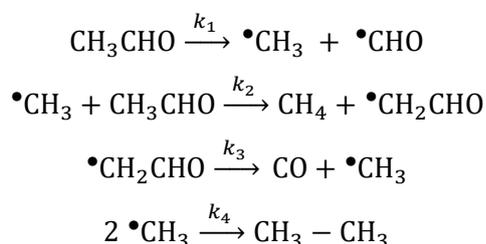


En comptant le nombre de liaisons rompues et formées lors de cette réaction, justifier qu'il est peu probable qu'elle se déroule en un seul acte élémentaire.

3. On considère le mécanisme suivant :



- 3.1. Identifier les intermédiaires réactionnels.  
 3.2. Est-ce un bien un mécanisme par stade ?  
 3.3. Effectuer une combinaison des actes élémentaires pour obtenir l'équation de la réaction globale.
4. On considère le mécanisme suivant :

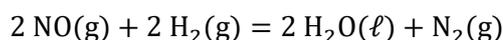


Est-ce bien un mécanisme par stade ?

## 2

### Réduction du monoxyde d'azote

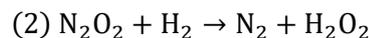
On considère la réaction d'équation :



- Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.
- On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :



équilibre très rapidement établi : constante d'équilibre  $K^\circ$ , constante de vitesse de la réaction dans le sens +1 :  $k_1$ , constante de vitesse de la réaction dans le sens -1 :  $k_{-1}$



Réaction « difficile » de constante de vitesse  $k_2$



Réaction « facile » de constante de vitesse  $k_3$

- L'étape 1 est un équilibre rapidement établi, quel est la conséquence sur les vitesses dans le sens (1) et (-1) ( $v_1$  et  $v_{-1}$ ). En déduire la relation entre  $[\text{NO}]$  et  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  en fonction de  $k_1$  et  $k_{-1}$ , puis en fonction de  $K^\circ$ .
- Quelle est la conséquence des indications sur la facilité des réactions 2 et 3 sur la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ?
- Donner l'expression de la vitesse de formation de diazote et de l'eau en fonction des concentrations  $[\text{NO}]$  et  $[\text{H}_2]$ .
- En utilisant l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante retrouver le résultat précédent.



## Exercices d'entraînement

### 3 Suivi cinétique d'un équilibre

On étudie l'équilibre entre un énol et son cétoester correspondant, présenté figure 2.

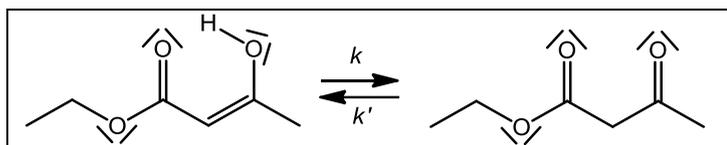


Figure 2 : Équilibre entre l'énol (E) et le cétoester (C)

Afin de simplifier les notations, l'énol sera noté  $E$  et le cétoester  $C$ . On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle  $E$  dans le chloroforme, dans laquelle les concentrations en énol et en cétoester valent respectivement  $e_0$  et  $c_0$  à l'instant  $t = 0$ , et  $e$  et  $c$  à l'instant  $t$ . La concentration totale est égale à  $a_0$ . On appelle  $x_0$  et  $x$  la fraction molaire d'énol respectivement à l'instant initial et à l'instant  $t$ . A l'instant initial, on introduit un catalyseur et on suit l'évolution de la fraction molaire d'énol  $x$  au cours du temps. Elle peut être déterminée par Résonance Magnétique Nucléaire ou par un dosage d'oxydoréduction. Des prélèvements ont été réalisés à différents instants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

$t$ (h)	0	71,80	215,8	333,3	506,0	$\infty$
$x$	$x_0 = 0,366$	0,277	0,174	0,130	0,100	$x_e = 0,0780$

On désigne par  $k'$  la constante de vitesse spécifique associée à la formation de l'énol et  $k$  celle associée à la disparition de l'énol. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est 1.

#### 1. Etablissement de l'équation différentielle

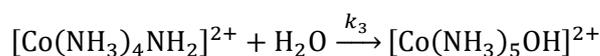
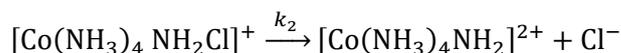
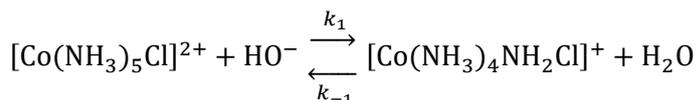
- 1.1. Exprimer la vitesse d'apparition de l'énol à l'instant  $t$  en fonction de  $k, k', e$  et  $c$ .
- 1.2. Montrer que  $\frac{dx}{dt} = -(k + k')x + k'$
- 1.3. Que devient cette expression lorsque  $x$  atteint sa valeur d'équilibre  $x_e$  ? En déduire une relation entre  $x_e$ , fraction molaire d'énol à l'équilibre,  $k$  et  $k'$ .

#### 2. Résolution

- 2.1. Intégrer l'équation différentielle établie précédemment et trouver une relation entre  $t, k, k', x, x_e$  et  $x_0$ .
- 2.2. Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expression proposée.
- 2.3. Déduire des résultats expérimentaux les valeurs de  $k$  et  $k'$ .

### 4 Cinétique de formation d'un complexe

On étudie dans un solvant non aqueux la cinétique de formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III) dont le mécanisme de réaction est décrit ci-dessous :

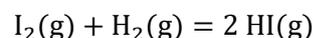


1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du complexe pentaamminehydroxocobalt (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ .
2. Donner la loi de vitesse de formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III) (noté  $D$ ) en fonction des concentrations des réactifs et de l'eau, et de constantes de vitesse  $k_i$ . On appliquera l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) aux intermédiaires réactionnels apparaissant dans le mécanisme :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4[\text{NH}_2\text{Cl}]^+]$  (noté  $B$ ) et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4[\text{NH}_2]^{2+}]$  (noté  $C$ ).
3. Montrer, en faisant une hypothèse que l'on précisera que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

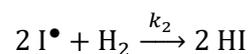
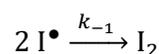
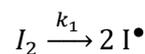
$$v_f = \frac{k_1 k_2 [[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}][\text{HO}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]}$$

### 5 Synthèse de l'iodure d'hydrogène

1967 J.H. Sullivan montra que la synthèse de l'iodure d'hydrogène, suivant l'équation :



n'est pas un acte élémentaire. Il proposa le mécanisme suivant, présentant une étape trimoléculaire :

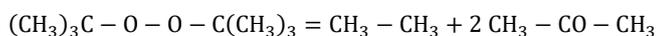


Déterminer la vitesse de formation de HI en fonction des concentrations des réactifs et produits, dans l'hypothèse de ce mécanisme. A quelle condition cette loi de vitesse admet un ordre deux ? Discuter de l'approximation faite.

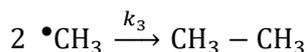
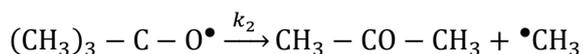
## 6

## Pyrolyse d'un peroxyde

En phase gazeuse, le peroxyde de tertio-butyle se décompose en éthane et en propanone selon la réaction d'équation :



Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé :



Pour alléger les notations, on pourra noter  $R$  le groupe  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ .

1. Définir la vitesse de disparition du peroxyde et celle de formation de l'éthane  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ . Ces vitesses sont-elles égales ?
2. La vitesse  $v$  est définie comme la vitesse de formation de l'éthane. Donner l'expression de  $v$  en fonction des concentrations des réactifs et produits, dans le cadre d'une approximation classique. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante si l'approximation précédente est valide ?