

CINÉTIQUE CHIMIQUE - APPROXIMATIONS - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Substitution nucléophile

1. • En appliquant l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel $(CH_3)_3C^+$ (très réactif), on obtient :

$$[P]^* = k.[A] - k'.[P][B] - k''.[P][C] \approx 0.$$

• Le bilan est $A + C \rightarrow B + D$ et la "vitesse globale" : $v = -[A]^* = k.[A] - k'.[P][B] \approx k''.[P][C] = [D]^*$.

2. • On obtient : $[P] = \frac{k.[A]}{k'.[B]+k''.[C]}$ et $v = k''.[P][C] = \frac{kk''.[A][C]}{k'.[B]+k''.[C]}$; on retrouve en particulier une cinétique d'ordre 1 (par rapport à A) si l'étape cinétiquement déterminante est la première ($k' \ll k''$) : $v \approx \frac{kk''.[A][C]}{k''.[C]} = k.[A]$.

◊ remarque : l'AEQS ne suppose pas $k' \ll k''$ mais seulement $k.[A] - k'.[P][B] - k''.[P][C] \approx 0$; on pourrait même avoir P consommé plus rapidement par la réaction inverse que par la seconde réaction... le mécanisme SN1 n'est donc d'ordre 1 que si la réaction inverse n'est pas trop importante.

II. Catalyse en deux étapes

- Si on applique l'AEQS à l'état modifié C' du catalyseur, on obtient : $[C']^* = k.[A][C] - k'.[C'][B] \approx 0$ où : $[C] = [C]_0 - [C']$, donc : $[C'] = \frac{k.[A][C]_0}{k.[A]+k'.[B]}$.

$$\bullet \text{On en déduit une vitesse : } v = [E]^* = k'.[C'][B] = \frac{kk'.[A][B][C]_0}{k.[A]+k'.[B]}.$$

◊ remarque : le catalyseur est généralement utilisé en quantité relativement petite, et il est moins facile de suivre l'évolution de sa concentration ; on préfère donc généralement se ramener à des expressions en fonction de $[C]_0$.

- Dans le cas général il n'y a pas forcément d'ordre global par rapport à A et B. Mais si [A] et [B] sont comparables, alors le plus vraisemblable est que $k[A] \ll k'[B]$ (car $k \ll k'$ d'après le profil énergétique indiqué) ; c'est alors la première étape qui est limitante, et on obtient : $v \approx k.[A][C]_0$.

III. Décomposition thermique de N_2O_5

- 1.a. • Contrairement à un bilan réactionnel, l'étape de mécanisme doit ne pas être simplifiée car ce n'est pas le même NO_2 qui intervient dans l'état initial et dans l'état final : le O_2 de l'état final est obtenu en regroupant un O du NO_2 initial (qui devient NO) et un O du NO_3 initial (qui devient NO_2).

- 1.b. • Pour retrouver le bilan, on recherche une combinaison $n_1.(1) + n_2.(2) + n_3.(3)$.

- Le coefficient de O_2 dans le bilan impose $n_2 = \frac{1}{2}$; le coefficient de N_2O_5 impose $n_1 + n_3 = 1$; le coefficient de NO_2 impose $n_1 + 3n_3 = 2$. On en tire $n_3 = \frac{1}{2}$ et $n_1 = \frac{1}{2}$.

◊ remarque : il faut alors vérifier que cela est compatible avec la simplification de NO : $n_2 = n_3$ et celle de NO_3 : $n_1 = n_2$.

1.c. • D'après le mécanisme envisagé :

$$[\text{NO}_3]^* = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - (k'_1 + k_2) [\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad \text{et} \quad [\text{NO}]^* = k_2 \cdot [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5].$$

• Ces équations ne peuvent pas être intégrées simplement car elles mettent en jeu plusieurs autres concentrations que $[\text{NO}_3]$ et $[\text{NO}]$, et de façon non linéaire (avec les avancements des trois réactions du mécanisme, le problème se ramène à un système de trois équations différentielles quadratiques, couplées, et à trois inconnues).

1.d. • La résolution du problème dépend plus ou moins de la méthode utilisée pour mesurer la vitesse de réaction. Si on mesure $[\text{O}_2]$ la cinétique est décrite par : $2[\text{O}_2]^* = 2k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$.

• Si on mesure $[\text{NO}_2]$ (ce qui est peu probable), la cinétique est décrite par :

$$\frac{1}{2} [\text{NO}_2]^* = \frac{1}{2} (k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - k'_1 \cdot [\text{NO}_2][\text{NO}_3]).$$

• Si on mesure $[\text{N}_2\text{O}_5]$ (ce qui n'est pas forcément le plus probable), la cinétique est décrite par :

$$-[\text{N}_2\text{O}_5]^* = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - k'_1 \cdot [\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5].$$

• Ces trois méthodes sont différentes et aucune d'entre elles n'est donc vraiment satisfaisante.

◊ remarque : en particulier, même si la troisième envisagée pourrait sembler plus logique (décomposition de N_2O_5) il est possible que la première étape du mécanisme corresponde à un équilibre naturel dans tout récipient contenant N_2O_5 ; dans ce cas cette étape ne devrait pas être prise en compte dans le bilan de "décomposition" (avec l'interprétation "irréversible" de ce terme), ce qui conduirait à envisager la vitesse de décomposition par les deux autres étapes : $v = k_2 \cdot [\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$.

2.a. • Si on applique l'AEQS à NO_3 : $[\text{NO}_3]^* = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - (k'_1 + k_2) [\text{NO}_2][\text{NO}_3] \approx 0$ on obtient bien $[\text{O}_2]^* \approx \frac{k_1 k_2}{k'_1 + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$ correspondant à l'ordre 1 par rapport à N_2O_5 à condition de considérer que la vitesse est

$v \approx 2 [\text{O}_2]^*$. Par contre on obtient : $-[\text{N}_2\text{O}_5]^* \approx \frac{k_1 k_2}{k'_1 + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5] + k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$ qui dépend aussi de $[\text{NO}]$.

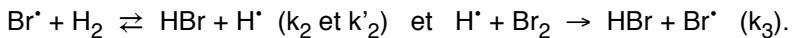
2.b. • La loi cinétique se simplifie si on suppose que la réaction (3) est assez rapide pour qu'on applique l'AEQS à NO : $[\text{NO}]^* = k_2 \cdot [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \approx 0$ ainsi : $k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \approx k_2 \cdot [\text{NO}_2][\text{NO}_3] \approx \frac{k_1 k_2}{k'_1 + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$ et finalement : $v \approx -[\text{N}_2\text{O}_5]^* \approx \frac{2k_1 k_2}{k'_1 + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$.

◊ remarque : on obtient alors $v \approx -[\text{N}_2\text{O}_5]^* \approx \frac{1}{2} [\text{NO}_2]^* \approx 2 [\text{O}_2]^*$ et on retrouve que (d'une façon générale) la vitesse globale est définie sans ambiguïté si et seulement si les intermédiaires sont suffisamment réactifs (cas où on peut leur appliquer l'AEQS).

IV. Réaction radicalaire en chaîne

• L'initiation thermique peut s'écrire : $\text{Br}_2 + \text{M}^* \rightarrow 2 \text{Br}^* + \text{M}$ (k_1).

• Les étapes de propagation sont :



• La terminaison peut s'écrire : $2 \text{Br}^* + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}^*$ (k_4).

• En appliquant l'AEQS à Br^* et H^* on obtient :

$$\frac{d[\text{Br}^*]}{dt} = 2k_1 \cdot [\text{Br}_2] - k_2 \cdot [\text{Br}^*][\text{H}_2] + k'_2 \cdot [\text{H}^*][\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{H}^*][\text{Br}_2] - 2k_4 \cdot [\text{Br}^*]^2 \approx 0;$$

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Br}^*][\text{H}_2] - k'_2 \cdot [\text{H}^*][\text{HBr}] - k_3 \cdot [\text{H}^*][\text{Br}_2] \approx 0.$$

◊ remarque : il y a dégénérescence d'ordre pour M car la concentration totale de molécules ne change pas.

- On en déduit (en utilisant la différence des deux relations) : $[Br^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [Br_2]}$ puis en reportant :
$$[H^*] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [Br_2]} \frac{[H_2]}{k'_2 \cdot [HBr] + k_3 \cdot [Br_2]}.$$
- Si on définit la vitesse de réaction par la formation de HBr :
$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = k_2 \cdot [Br^*][H_2] - k'_2 \cdot [H^*][HBr] + k_3 \cdot [H^*][Br_2];$$

$$v \approx 2k_2 k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \frac{[Br_2]^{3/2} [H_2]}{k'_2 \cdot [HBr] + k_3 \cdot [Br_2]}.$$
- Il n'y a donc généralement pas d'ordre global de réaction, mais il y a un ordre partiel 1 par rapport à H_2 et un ordre initial $\frac{1}{2}$ par rapport à Br_2 quand $[HBr]$ est négligeable : $v \approx 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Br_2]^{1/2} [H_2]$.
- On constate par ailleurs que HBr provoque un effet d'inhibition, avec une vitesse limite quand la réaction est très avancée et que HBr devient prépondérant : $v \approx \frac{2k_2 k_3}{k'_2} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \frac{[Br_2]^{3/2} [H_2]}{[HBr]}$.

V. Catalyse homogène

- La vitesse de formation de AC (algébrique) est : $[AC]^* = k \cdot [A][C] - (k' + k'') [AC]$ où $[C] = [C]_0 - [AC]$ et par suite : $[AC]^* = k \cdot [A][C]_0 - (k[A] + k' + k'') [AC]$.
 - Si l'intermédiaire réactionnel AC est très réactif, on peut lui appliquer l'AEQS : $[AC]^* \approx 0$ et ainsi :
$$[AC] \approx \frac{k \cdot [A][C]_0}{k \cdot [A] + k' + k''} = \frac{[A][C]_0}{[A] + K_M}.$$
 - En particulier, si c'est la première étape qui est limitante ($k[A] \ll k' + k''$) : $v \approx \frac{kk'}{k' + k''} [A][C]_0$ et la cinétique est d'ordre un par rapport au réactif A et "d'ordre un" par rapport à la quantité de catalyseur utilisée $[C]_0$. Dans le cas général il n'y a pas forcément d'ordre global.
- La vitesse de disparition de A peut alors s'écrire : $v = -[A]^* = k \cdot [A][C] - k' \cdot [AC] \approx k'' \cdot [AC] = [D]^*$; c'est-à-dire : $v = k'' \frac{[A][C]_0}{[A] + K_M}$.
- a. • Pour $[A] \gg K_M$, la "quasi-stationnarité" provient de l'occupation du catalyseur par AC (l'étape limitante est la seconde) ; en effet, la contribution correspondante de [A] provient du remplacement de $[C] = [C]_0 - [AC]$, et montre que l'évolution est limitée si on aboutit à [C] relativement faible. Ceci est confirmé par la simplification de l'expression précédente : $[AC] = \frac{[A][C]_0}{[A] + K_M} \approx [C]_0$.
 - L'équation cinétique est dans ce cas : $v = -[A]^* \approx k'' \cdot [C]_0$, ce qui correspond à un "ordre un" par rapport à la quantité de catalyseur utilisé (on ne connaît que $[C]_0$).
 - L'intégration donne alors : $[A] \approx [A]_0 - k'' [C]_0 t$, ce qui n'a bien sûr de signification que tant que $[A]$ ne diminue pas trop (en particulier il faut forcément $[A] \geq 0$).
- b. • Pour $[A] \ll K_M$, la "quasi-stationnarité" provient de la réaction quasi-immédiate de l'intermédiaire AC (l'étape limitante est la première). Par ailleurs : $[AC] = \frac{[A][C]_0}{[A] + K_M} \approx [C]_0 \frac{[A]}{K_M} \ll [C]_0$.

• L'équation cinétique est dans ce cas : $v = -[A]^* \approx \frac{k''}{K_M} [A][C]_0$, ce qui correspond à un "ordre deux" (ordre un par rapport à A et "ordre un" par rapport à la quantité de catalyseur utilisé). L'intégration donne alors : $[A] \approx [A]_0 e^{-\lambda t}$ avec $\lambda = \frac{k''}{K_M} [C]_0$.

4. • Compte tenu des dégénérescences pour O_2 et H_2O , et compte tenu du fait que la cinétique ne dépend pas de la forme de l'état final, l'oxydation du D-glucose peut être considérée avec les notations précédentes, où A représente le D-glucose, et où D représente "l'état final".

• Pour le cas (a), la vitesse de réaction ne dépend pas de la quantité de A ; il doit donc en être de même pour Δt , ce qui n'est pas vérifié par l'expérience ; on se trouve donc probablement dans le cas (b).

• Pour le cas (b) : $[A] \approx [A]_0 e^{-\lambda t}$; $[AC] \approx \frac{[C]_0}{K_M} [A]_0 e^{-\lambda t}$ et donc : $[H_2O_2] = [D] = [A]_0 - [A] - [AC] = = [A]_0 \cdot \left(1 - \left(1 + \frac{[C]_0}{K_M}\right) e^{-\lambda t}\right)$ et l'étude en fonction du temps n'est pas simple.

• Mais si on suppose K_M assez grand, et les valeurs C_1 et C_2 pas trop grandes, pour que les durées concernées soient modérées, on obtient (avec $e^{-\lambda t} \approx 1 - \lambda t$) : $\Delta C = C_2 - C_1 \approx [A]_0 \cdot \left(1 + \frac{[C]_0}{K_M}\right) \lambda \Delta t$. On en déduit alors une variation de la forme : $\Delta t = \frac{\alpha}{[A]_0}$ avec $\alpha = [A]_0 \Delta t = \frac{\Delta C}{\lambda \cdot \left(1 + \frac{[C]_0}{K_M}\right)}$.

• Cette variation est relativement bien vérifiée (puisque $[A]_0$ varie comme la masse introduite), ce qui confirme qu'on se trouve dans le cas (b) :

masse m de D-glucose (μg)	100	133	200
$\alpha' = m \Delta t$ ($\mu g.s$)	8960	8938	8960

• Inversement, pour $\Delta t = 80,6$ s, la masse de D-glucose introduite est $m = \frac{\alpha'}{\Delta t} = 111 \mu g$.

VI. Oxydation des ions iodure

1. • L'AEQS appliquée à IOH donne : $[IOH]^* = k_2 \cdot [ClOH] [I^-] - k_3 \cdot [IOH] [OH^-] + k'_3 \cdot [IO^-] \approx 0$ (il y a dégénérescence d'ordre pour $[H_2O]$ en solution aqueuse) ; appliquée à $ClOH$, elle donne :

$$[ClOH]^* = k_1 \cdot [ClO^-] - k'_1 \cdot [ClOH] [OH^-] - k_2 \cdot [ClOH] [I^-] \approx 0.$$

• De la seconde équation, on déduit : $[ClOH] \approx \frac{k_1 \cdot [ClO^-]}{k'_1 \cdot [OH^-] + k_2 \cdot [I^-]}$; par conséquent :

$$v = [Cl^*]^* = k_2 \cdot [ClOH] [I^-] = \frac{k_1 k_2 \cdot [I^-] [ClO^-]}{k'_1 \cdot [OH^-] + k_2 \cdot [I^-]}.$$

• Si on suppose alors que l'étape limitante est la deuxième : $k_2 [I^-] \ll k'_1 [OH^-]$ et $v \approx k \frac{[I^-] [ClO^-]}{[OH^-]}$

$$\text{avec } k = \frac{k_1 k_2}{k'_1}.$$

◊ remarque : on peut utiliser la première relation donnée par l'AEQS pour calculer $[IOH]$, puis vérifier que la vitesse du bilan correspond bien à : $v = -[ClO^-]^* = -[I^-]^* = [Cl^-]^* = [IO^-]^*$, mais cela découle en fait simplement de l'AEQS : $k_1 \cdot [ClO^-] - k'_1 \cdot [ClOH] [OH^-] \approx k_2 \cdot [ClOH] [I^-] \approx k_3 \cdot [IOH] [OH^-] - k'_3 \cdot [IO^-]$.

2. • Les quasi-équilibres s'écrivent : $\frac{[ClOH] [OH^-]}{[ClO^-]} = K_1 = \frac{k_1}{k'_1}$; $\frac{[IO^-]}{[IOH] [OH^-]} = K_3 = \frac{k_3}{k'_3}$.

• La loi cinétique découle alors de l'étape prépondérante : $v \approx k_2 \cdot [ClOH][I^-] \approx k \frac{[I^-][ClO^-]}{[OH^-]}$ en posant $k = K_1 k_2 = \frac{k_1 k_2}{k'_1}$.

◊ remarque : on obtient par contre ici : $k_1 \cdot [ClO^-] - k'_1 \cdot [ClOH][OH^-] \approx 0 \approx k_3 \cdot [IOH][OH^-] - k'_3 \cdot [IO^-]$.

B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

VII. Catalyse hétérogène

..