

## CINÉTIQUE CHIMIQUE - APPROXIMATIONS - corrigé des exercices

### A. EXERCICES DE BASE

#### I. Substitution nucléophile

1. • En appliquant l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  (très réactif), on obtient :

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

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

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

♦ remarque : l'AEQS ne suppose pas  $k' \ll k''$  mais seulement  $k.[\text{A}] - k'.[\text{P}][\text{B}] - k''.[\text{P}][\text{C}] \approx 0$  ; 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 :  $[\text{C}']^* = k.[\text{A}][\text{C}] - k'.[\text{C}'][\text{B}] \approx 0$

où :  $[\text{C}] = [\text{C}]_0 - [\text{C}']$ , donc :  $[\text{C}'] = \frac{k.[\text{A}][\text{C}]_0}{k.[\text{A}] + k'.[\text{B}]}$ .

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

♦ 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  $[\text{C}]_0$ .

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

#### III. Décomposition thermique de $\text{N}_2\text{O}_5$

- 1.a. • Contrairement à un bilan réactionnel, l'étape de mécanisme doit ne pas être simplifiée car ce n'est pas le même  $\text{NO}_2$  qui intervient dans l'état initial et dans l'état final : le  $\text{O}_2$  de l'état final est obtenu en regroupant un O du  $\text{NO}_2$  initial (qui devient NO) et un O du  $\text{NO}_3$  initial (qui devient  $\text{NO}_2$ ).

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

• Le coefficient de  $\text{O}_2$  dans le bilan impose  $n_2 = \frac{1}{2}$  ; le coefficient de  $\text{N}_2\text{O}_5$  impose  $n_1 + n_3 = 1$  ; le coefficient de  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_3$  :  $n_1 = n_2$ .

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  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) il est possible que la première étape du mécanisme corresponde à un équilibre naturel dans tout récipient contenant  $\text{N}_2\text{O}_5$  ; 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  $\text{NO}_3$  :  $[\text{NO}_3]^* = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - (k'_1 + k_2) [\text{NO}_2][\text{NO}_3] \approx 0$  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  $\text{N}_2\text{O}_5$  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  $[\text{NO}]$ .

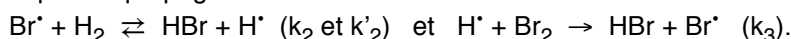
2.b. • La loi cinétique se simplifie si on suppose que la réaction (3) est assez rapide pour qu'on applique l'AEQS à  $\text{NO}$  :  $[\text{NO}]^* = k_2 \cdot [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \approx 0$  ainsi :  $k_3 \cdot [\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \approx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

$$[H^*] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Br_2] \frac{[H_2]}{k'_2 [HBr] + k_3 [Br_2]}.$$

• Si on définit la vitesse de réaction par la formation de HBr :

$$v = \frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [Br^*] [H_2] - k'_2 [H^*] [HBr] + k_3 [H^*] [Br_2];$$

$$v \approx 2k_2 k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \frac{[Br_2]^{3/2} [H_2]}{k'_2 [HBr] + k_3 [Br_2]}.$$

• 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

1. • La vitesse de formation de AC (algébrique) est :  $[AC]^* = k[A][C] - (k' + k'')[AC]$  où  $[C] = [C]_0 - [AC]$  et par suite :  $[AC]^* = k[A][C]_0 - (k[A] + k' + k'')[AC]$ .

• Si l'intermédiaire réactionnel AC est très réactif, on peut lui appliquer l'AEQS :  $[AC]^* \approx 0$  et ainsi :

$$[AC] \approx \frac{k[A][C]_0}{k[A] + k' + k''} = \frac{[A][C]_0}{[A] + K_M}.$$

• 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.

2. • La vitesse de disparition de A peut alors s'écrire :  $v = -[A]^* = k[A][C] - k'[AC] \approx k''[AC] = [D]^*$  ; c'est-à-dire :  $v = k'' \frac{[A][C]_0}{[A] + K_M}.$

3.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 :  $v = -[A]^* \approx k''[C]_0$ , 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  $[A] \geq 0$ ).

3.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  $\Delta t$ , 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 ( $\mu g$ )	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  $v \approx k \frac{[I^-] [ClO^-]}{[OH^-]}$

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 :  $v \approx k_2 \cdot [\text{ClOH}][\text{I}^-] \approx k \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$  en posant

$$k = K_1 k_2 = \frac{k_1 k_2}{k'_1}.$$

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

## B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

### VII. Catalyse hétérogène

• .