

CINÉTIQUE CHIMIQUE - APPROXIMATIONS - exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Substitution nucléophile

- On peut utiliser l'AEQS pour étudier la substitution nucléophile SN1 de OH^- sur $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$ en considérant le mécanisme :

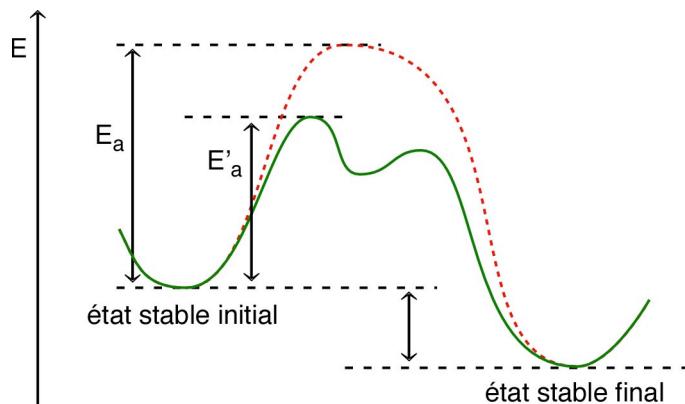


qu'on notera pour simplifier : $A \rightleftharpoons P + B$ et $P + C \rightarrow D$.

- Écrire la réaction bilan du mécanisme, puis déterminer la loi cinétique correspondante.
- La substitution SN1 correspond à un mécanisme dont l'étape cinétiquement déterminante (la première) est à un corps (un seul réactif). Elle est trop souvent par erreur supposée d'ordre 1 ; expliquer pourquoi ce n'est pas toujours le cas, et dans quelles conditions elle est d'ordre 1.

II. Catalyse en deux étapes

- On considère un mécanisme en deux étapes consécutives : $A + C \rightarrow D + C'$ et $C' + B \rightarrow E + C$ dont le bilan (avec régénération du catalyseur C) est : $A + B \rightarrow D + E$; le profil énergétique de réaction est supposé avoir l'allure suivante :



◊ remarque : ce profil correspond à un cas où la réciproque de la première étape a une cinétique négligeable en comparaison de la seconde étape.

- Établir la loi cinétique, et préciser s'il existe des ordres partiels.

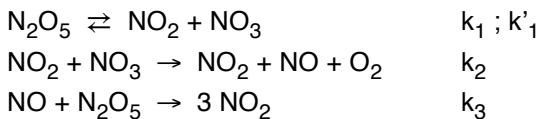
III. Décomposition thermique de N_2O_5

- On considère la décomposition thermique de N_2O_5 , dont le bilan est :



◊ remarque : pour simplifier, on néglige le fait que NO_2 est plus ou moins dimérisé à cause de la réaction annexe équilibrée : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$.

- On constate expérimentalement que la cinétique est d'ordre 1, égal à l'ordre partiel par rapport à N_2O_5 . On propose d'expliquer ceci par le mécanisme réactionnel suivant :



1. a) Pourquoi faut-il ne pas simplifier NO_2 dans l'écriture de la seconde étape ?
 b) Vérifier qu'on peut trouver une combinaison des étapes de mécanisme envisagées redonnant le bilan de la réaction étudiée.
 c) D'après le mécanisme envisagé, exprimer les vitesses : $[\text{NO}_3]^*$ et $[\text{NO}]^*$ en fonction des concentrations des réactifs concernés. Peut-on intégrer simplement ces équations pour en déduire des informations sur la vitesse de réaction ?
 d) Peut-on définir une vitesse de la réaction globale par : $v = -[\text{N}_2\text{O}_5]^* = \frac{1}{2} [\text{NO}_2]^* = 2 [\text{O}_2]^*$?
2. a) Peut-on résoudre les équations précédentes en appliquant l'AEQS à l'intermédiaire NO_3 ?
 b) À quelle autre espèce chimique peut-on appliquer l'AEQS pour simplifier les calculs ? Que donne alors la résolution des équations ?

IV. Réaction radicalaire en chaîne

- On considère la réaction radicalaire suivante : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ initiée thermiquement.
 - On constate expérimentalement une inhibition par HBr (la réaction ralentit quand $[\text{HBr}]$ augmente). Montrer que cela peut être expliqué par un mécanisme faisant intervenir les intermédiaires radicalaires Br^* et H^* , selon l'initiation : $\text{Br}_2 + \text{M}^* \rightarrow 2 \text{Br}^* + \text{M}$ et la terminaison : $2 \text{Br}^* + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}^*$ en supposant que la première étape de propagation est renversable.
- ◊ remarque : ce raisonnement n'est généralement pas applicable à la synthèse analogue de HCl , car la propagation se fait beaucoup plus rapidement et la quantité importante de radicaux formés rend trop approximative l'hypothèse d'un état stationnaire.

V. Catalyse homogène

1. • On considère la réaction $\text{A} \rightarrow \text{D}$, en présence d'un catalyseur C , selon les étapes de mécanisme :
 $\text{A} + \text{C} \rightleftharpoons \text{AC}$ (constantes k et k') puis : $\text{AC} \rightarrow \text{D} + \text{C}$ (constante k'').
 • Exprimer la vitesse de formation de AC en fonction de $[\text{A}]$, $[\text{AC}]$, $[\text{C}]_0$ et des constantes de vitesse. Montrer qu'il peut exister un état stationnaire dans lequel $[\text{AC}]$ reste constante. Exprimer la valeur correspondante de $[\text{AC}]$ en fonction de $[\text{A}]$, $[\text{C}]_0$, k'' et de $K_M = \frac{k' + k''}{k}$ (constante de Michaelis).
2. • L'état stationnaire étant supposé atteint, exprimer la vitesse de disparition de A en fonction de $[\text{A}]$, $[\text{C}]_0$, k'' et K_M .
3. • Intégrer l'équation différentielle obtenue dans les deux cas suivants :
 - $[\text{A}] \gg K_M$;
 - $[\text{A}] \ll K_M$.
 • Donner l'ordre de la réaction dans les deux cas considérés. Quelle est la valeur de $[\text{AC}]$ à l'état stationnaire dans le cas (a) ?
4. • Le D-glucose peut être oxydé en acide D-gluconique par le dioxygène en présence d'un catalyseur, la glucose-oxydase : $\text{D-glucose} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{acide D-gluconique} + \text{H}_2\text{O}_2$.

• Cette réaction correspond à un mécanisme du type précédent si on opère en solution aqueuse sous une pression partielle $p(O_2)$ constante, car les concentrations de O_2 et H_2O n'interviennent alors pas dans les vitesses de réaction. Un dispositif permet en outre de suivre l'évolution de $[H_2O_2]$.

• À un même volume d'une solution contenant une concentration fixe de glucose-oxydase, on ajoute des quantités variables de D-glucose et on mesure l'intervalle de temps Δt nécessaire pour que $[H_2O_2]$ passe d'une valeur C_1 à une valeur $C_2 > C_1$. On obtient les résultats suivants :

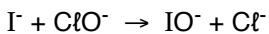
masse de D-glucose (μg)	100	133	200
Δt (s)	89,6	67,2	44,8

• Dans quel cas (a) ou (b) se trouve-t-on du point de vue cinétique ? En déduire une méthode de dosage du D-glucose.

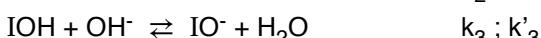
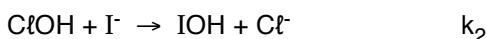
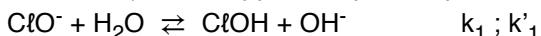
• On veut doser une solution de D-glucose : on applique le mode opératoire précédent et on mesure $\Delta t = 80,6$ s ; en déduire la masse de D-glucose introduite.

VI. Oxydation des ions iodure

• On considère la réaction redox suivante, en solution aqueuse :



1. • On constate expérimentalement que la cinétique est de la forme : $v = k \cdot \frac{[I^-][ClO^-]}{[OH^-]}$. Montrer que cela peut être expliqué par le mécanisme réactionnel suivant, en appliquant l'AEQS aux intermédiaires IOH et $ClOH$ (acides faibles) et en supposant que l'étape limitante est la deuxième :



2. • Montrer que le même résultat peut être obtenu plus rapidement par l'approximation du quasi-équilibre.

B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

VII. Catalyse hétérogène

1. • On considère un réactif diatomique A_2 à l'état gazeux, qui se dissocie en même temps qu'il est adsorbé ; son adsorption nécessite donc deux sites : $A_2 + 2 S \rightleftharpoons 2 AS$ (constantes k_+ et k_-). Écrire la vitesse globale du processus d'adsorption-désorption. En déduire la proportion $\theta = \frac{[AS]}{[S]_0}$ des sites occupés, en fonction de la pression partielle $p(A_2)$, quand l'équilibre d'adsorption-désorption est atteint (on suppose que la diffusion dans le milieu gazeux est assez rapide pour que les pressions partielles y soient uniformes).

2. • On considère maintenant deux réactifs monoatomiques A et B susceptibles de s'adsorber sur les mêmes sites : $A + S \rightleftharpoons AS$ (constantes k_+ et k_-) et $B + S \rightleftharpoons BS$ (constantes k'_+ et k'_-). En déduire les proportions respectives $\theta = \frac{[AS]}{[S]_0}$ et $\theta' = \frac{[BS]}{[S]_0}$ des sites occupés, en fonction des pressions partielles $p(A)$ et $p(B)$, quand l'équilibre d'adsorption-désorption est atteint.