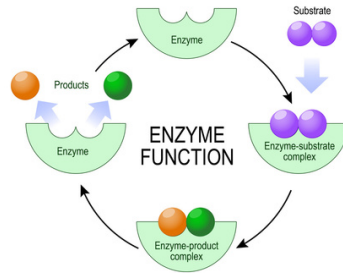


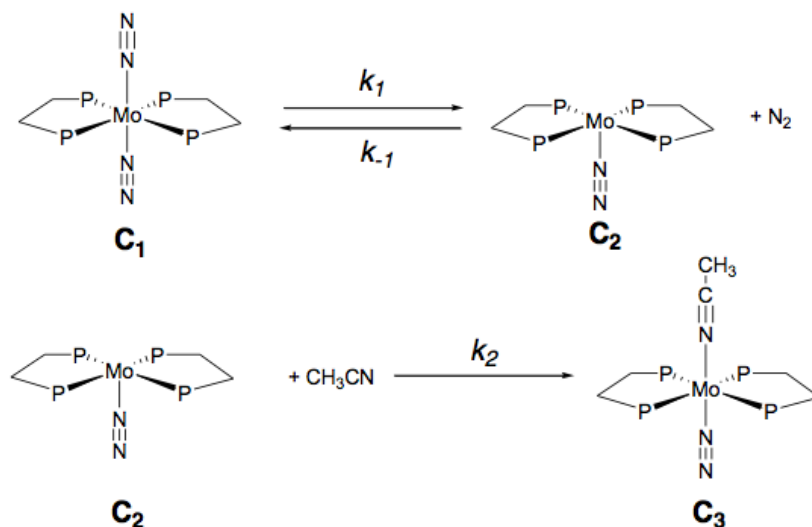
Mécanisme réactionnel



Corrigé de l'exercice 4

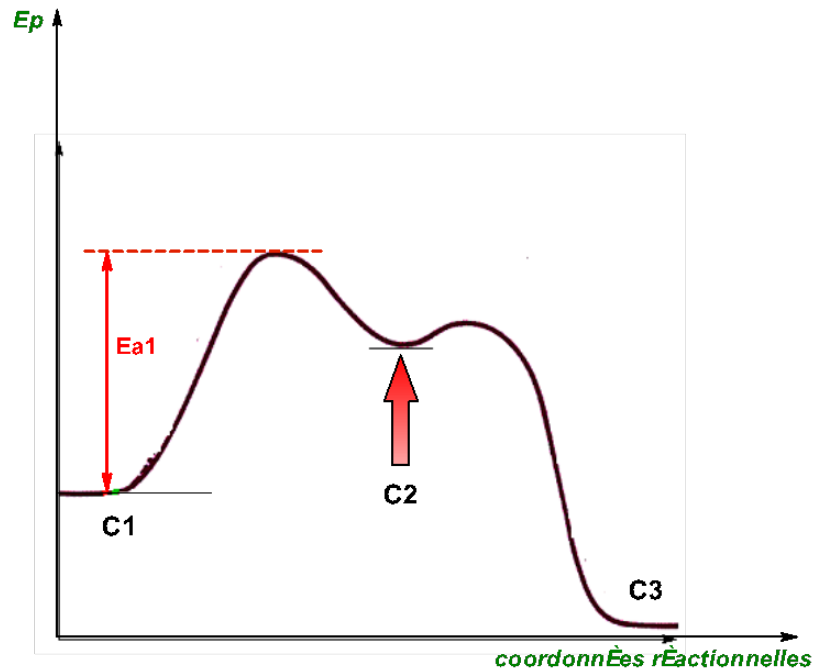
Exercice 4 : substitution nucléophile d'un complexe

Dans cette partie, on étudie la réaction de substitution d'un ligand diazote dans un composé, que l'on appelle un complexe, de formule $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)_2]$ par un ligand acétonitrile. Le mécanisme de substitution est ici un mécanisme de substitution dissociatif avec départ d'un ligand diazote avant fixation du ligand nucléophile acétonitrile :



- 1) La constante de vitesse k est très inférieure aux autres constantes. Proposer un profil réactionnel pour cette réaction.

On peut proposer le profil énergétique suivant : la première énergie d'activation est grande devant les ceux autres.



- 2) A l'aide d'approximations clairement justifiées, déterminer l'expression générale de la vitesse d'apparition du complexe **C3** en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en réactants et produits.

D'après le mécanisme proposé, alors $v = d[\mathbf{C3}]/dt = k_2 \cdot [\mathbf{C2}]$

Appliquons alors l'AEQS à **C2** :

$$\frac{d[\mathbf{C2}]}{dt} = 0 = k_1 \cdot [\mathbf{C1}] - k_{-1} \cdot [\mathbf{C2}][\mathbf{N}_2] - k_2 \cdot [\mathbf{C2}][\mathbf{CH}_3\mathbf{CN}]$$

On en déduit l'expression de **[C2]** :

$$[\mathbf{C2}] = \frac{k_1 \cdot [\mathbf{C1}]}{k_{-1} \cdot [\mathbf{N}_2] + k_2 \cdot [\mathbf{CH}_3\mathbf{CN}]}$$

Alors :

$$v = k_2 \cdot [C_2][CH_3CN] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [C_1][CH_3CN]}{k_{-1} \cdot [N_2] + k_2 \cdot [CH_3CN]}$$

3) Cette réaction admet-elle un ordre simple ?
 D'après cette loi de vitesse, la réaction n'a pas d'ordre simple.

4) Lorsque l'acétonitrile est en large excès, la réaction est d'ordre 1. Justifier.

Dans ce cas le dénominateur est égal à $k_2 \cdot [CH_3CN]$:

$$v = \frac{k_1 \cdot \cancel{k_2} \cdot [C_1] \cdot \cancel{[CH_3CN]}}{\cancel{k_2} \cdot [CH_3CN]} \quad \text{d'où : } v = k_1 \cdot [C_1]$$

La réaction est bien d'ordre 1 et $v = v_1$, vitesse de l'étape cinétiquement limitante.