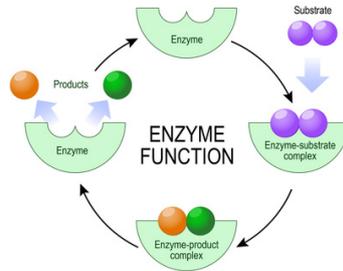


Mécanisme réactionnel



Corrigé de l'exercice 9

Exercice 9 : synthèse de l'équilénine

- 1) Non, on ne peut pas appliquer l'AEQS à H_2NO_3^+ car c'est une espèce qui s'accumule dans le milieu : il est rapidement formé puis disparaît lentement ensuite.
- 2) $v = -d[\text{ArH}]/dt = k_3 \cdot [\text{NO}_2^+][\text{ArH}]$ d'après le mécanisme proposé.

Appliquons l'AEQS à NO_2^+ :

$$d[\text{NO}_2^+]/dt = 0 = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+] - k_{-2} \cdot [\text{NO}_2^+] - k_3 \cdot [\text{NO}_2^+][\text{ArH}]$$

$$\text{Ainsi : } [\text{NO}_2^+] = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+] / (k_{-2} + k_3 \cdot [\text{ArH}])$$

Comme l'équilibre (1) est établi à chaque instant, alors :

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3] = k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+][\text{HSO}_4^-]$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_2\text{NO}_3^+] = (k_1/k_{-1}[\text{HSO}_4^-]) \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3]$$

$$[\text{H}_2\text{NO}_3^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3]}{k_{-1}[\text{HSO}_4^-]}$$

par suite : $[\text{NO}_2^+] = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+] / (k_{-2} + k_3 \cdot [\text{ArH}])$

$$[\text{H}_2\text{NO}_3^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3]}{k_{-1}[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{NO}_2^+] = \frac{k_2 \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+]}{k_{-2} + k_3 \cdot [\text{ArH}]} = \frac{k_2}{k_{-2} + k_3 \cdot [\text{ArH}]} \cdot \frac{k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3]}{k_{-1}[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{NO}_2^+] = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3]}{(k_{-2} + k_3 \cdot [\text{ArH}])(k_{-1}[\text{HSO}_4^-])}$$

Ce qui conduit à :

$$v = -d[\text{ArH}]/dt = k_3 \cdot [\text{NO}_2^+][\text{ArH}] = \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3][\text{ArH}]}{(k_{-2} + k_3 \cdot [\text{ArH}])(k_{-1}[\text{HSO}_4^-])}$$

Si le composé est très réactif, alors l'étape 3 est très très facile :

$$k_3 \cdot [\text{NO}_2^+][\text{ArH}] \gg k_{-2} \cdot [\text{NO}_2^+]$$

$$\text{Alors } v = \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3][\text{ArH}]}{k_3 \cdot [\text{ArH}] \cdot (k_{-1}[\text{HSO}_4^-])} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3]}{k_{-1}[\text{HSO}_4^-]}$$

$$\text{Soit } v = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_3]}{[\text{HSO}_4^-]}$$