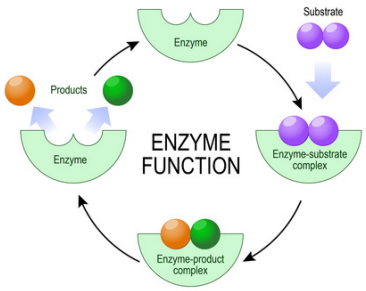
Chapitre 8 : études de mécanismes réactionnels



Enoncés

Exercice 1 : synthèse du bromure d'hydrogène

En 1906, Bodenstein étudie la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène en phase gazeuse HBr. L'équation-bilan de cette réaction est la suivante :

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \longrightarrow HBr_{(g)}$$

Montrer que ce mécanisme proposé rend parfaitement compte de la loi expérimentale de la vitesse. **On établira pour cela l'expression de la vitesse de formation de HBr**.

Il postule un mécanisme faisant apparaître plusieurs espèces radicalaires (radicaux) :

$$Br_2 + M \xrightarrow{k_1} 2\,Br\bullet + M \quad \text{Initiation thermique}$$

$$Br\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} H\bullet + HBr$$

$$H\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\bullet$$

$$H\bullet + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br\bullet$$

$$2\,Br\bullet + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M$$

M est appelée de choc : elle apporte de l'énergie permettant de dissocier la molécule de

dibrome dans l'acte 1, et reçoit l'énergie libérée lors de la recombinaison des deux radicaux lors du tout dernier acte. On suppose que sa concentration est constante lors de la réaction : on note [M] celle-ci.

Exercice 2 : formation du bromométhane

On étudie la bromation du méthane (tous les composés sont gazeux) dont le bilan est :

$$CH_4 + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + HBr$$

Le mécanisme proposé est le suivant :

acte 1 : $Br_2 \longrightarrow 2\ Br\bullet$ *constante k_1*, Br• est un atome de brome.

acte 2 : $Br\bullet + CH_4 \rightleftharpoons CH_3\bullet + HBr$ *inversable, constantes k_2 et k_{-2}*, $CH_3\bullet$ *est un radical méthyle.*

acte 3 : $CH_3\bullet + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + Br\bullet$ *constante k_3*

acte 4 : $2Br\bullet \longrightarrow Br_2$ *constante k_4*

1) Appliquer l'AEQS à chaque composé intermédiaire et écrire les équations correspondantes.

2) En observant bien ces équations, elles se simplifient. Déterminer les expressions des concentrations des intermédiaires en fonction des constantes de vitesse et des concentrations des composés en réaction.

3) Établir l'expression de la vitesse de formation de CH_3Br. La réaction a-t-elle un ordre courant ? Un ordre initial ?

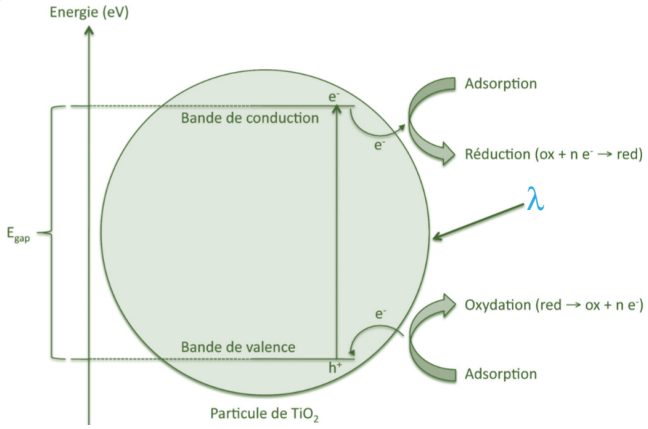
Pour vérifier la loi de vitesse établie au 3), on étudie la vitesse initiale de la réaction pour des mélanges de dibrome et de méthane de concentrations variables.
Soit V_o la vitesse initiale mesurée pour une concentration initiale commune C_o en méthane et en dibrome.
On recommence l'expérience en prenant $[CH_4] = C_o$ et $[Br_2] = 4\ C_o$. On mesure $V_i = 2\ V_o$,
On recommence l'expérience en prenant $[CH_4] = 2\ C_o$ et $[Br_2] = C_o$. On mesure $V_i = 2\ V_o$.

4) Quels sont les ordres partiels initiaux établis par ces expériences ?

5) Expliquer clairement en quoi ces faits confirment ou infirment la loi trouvée au 3).

Exercice 3 : décomposition à partir de l'activité de TiO_2.

Le dioxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur. Son comportement est décrit via la théorie des bandes, qui est une modélisation des valeurs de l'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur du semi-conducteur. Ces électrons ne peuvent prendre que des énergies comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie « interdites ». Dans le cas d'un semi-conducteur comme TiO_2, le « *gap* » de la bande interdite, c'est à dire l'écart entre la bande de valence qui contient les électrons et la bande de conduction dans laquelle ces électrons peuvent être promus, est assez petit : il vaut 3,45 eV.



1) Quelle est la longueur d'onde λ de la radiation capable d'apporter ces 3,45 eV à l'électron pour le promouvoir ? Vous ferez un calcul approximatif. A quelle domaine du spectre électromagnétique appartient cette radiation ? <u>Données pour cette question</u> :
   - Célérité de la lumière : $c = 3{,}00.10^{8}$ m.s^{-1}
   - Constante de Planck : $h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s
   - 1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ J

Le processus de photo-décomposition à partir de TiO_2 implique généralement un ou plusieurs radicaux ou espèces intermédaires telles que •OH, O_2^-, H_2O_2 ou O_2, qui jouent à leur tour un rôle important dans les mécanismes réactionnels photo-catalytiques.

Illustrons l'implication de •OH dans un mécanisme de dégradation d'une huile, notée RH. Grâce à •OH produit à partir de TiO_2, le mécamisme de dégratation de l'huile RH est le suivant :

$$RH \xrightarrow{\bullet OH} R\bullet + H\bullet \quad \text{vitesse } v_1 \text{ constante}$$

$$R\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} ROO\bullet$$

$$ROO\bullet + RH \xrightarrow{k_3} + ROOH + R\bullet$$

$$2\,ROO\bullet \xrightarrow{k_4} + ROOR + O_2$$

Le bilan global de la réaction est : RH + O_2 = ROOH

L'approximation des états quasistationnaires (AEQS) peut être appliquée aux intermédiaires réactionnels R• et ROO•.

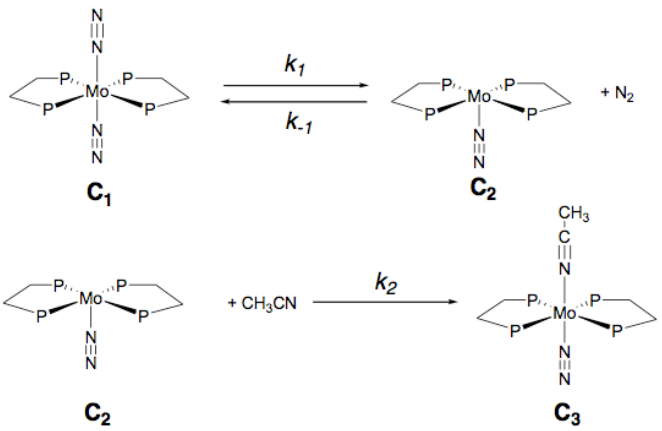
2) En appliquant l'AEQS aux intermédiaires cités, établir que la vitesse d'autoxydation **v = -d[RH]/dt** est du premier ordre en RH et ne dépend pas de la concentration en dioxygène lorsque v_1 est négligeable devant les autres processus.

Le TiO_2 est un composé chimiquement inerte à haut indice de réfraction, et qui présente une activité photo-catalytique.

3) Rappeler ce qu'est un catalyseur.

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 trans- $[Mo(N_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2Ph_2)_2]$ 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.

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.

3) Cette réaction admet-elle un ordre simple ?

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

Exercice 5 : dissociation du chlorure de sulfuryle

Dès 69°C, le chlorure de sulfuryle se décompose en dioxyde de soufre et en dichlore suivant la réaction :

$$SO_2Cl_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

Au delà de 500 K, la dissociation devient quasi-totale et il a été établi, expérimentalement, que cette réaction de dissociation du chlorure de sulfuryle est d'ordre 1 par rapport au chlorure de sulfuryle :

$$\mathbf{v = k.[SO_2Cl_2]}$$

Dans cette partie, on s'intéresse au mécanisme de cette réaction : on admet généralement un mécanisme radicalaire en quatre étapes :

$$SO_2Cl_{2(g)} \xrightarrow{k_1} SO_2Cl\bullet + Cl\bullet \qquad k_1$$

$$SO_2Cl\bullet \xrightarrow{k_2} SO_2 + Cl\bullet \qquad k_2$$

$$Cl\bullet + SO_2Cl_2 \xrightarrow{k_3} Cl_2 + SO_2Cl\bullet \qquad k_3$$

$$Cl\bullet + SO_2Cl\bullet \xrightarrow{k_4} Cl_2 + SO_2 \qquad k_4$$

1) Etablir, en appliquant l'Approximation des Etats QuasiStationnaires (ou AEQS) aux différents intermédiaires réactionnels, l'expression de la vitesse $v = \frac{d[SO_2]}{dt}$.

2) En déduire l'expression approchée de la constante de vitesse k en tenant compte de la faible probabilité de la première étape ; montrer que l'énergie d'activation E_a de la réaction peut alors s'exprimer en fonction de celles $E_{a1},\ldots,E_{a4}$ des différents actes élémentaires.

Exercice 6 : catalyse enzymatique

Les enzymes sont des protéines qui catalysent des réactions biologiques. Une partie bien précise de la molécule d'enzyme est efficace pour le phénomène de catalyse : c'est le site actif. Le réactif avec lequel interagit spécifiquement l'enzyme est le substrat.

Nous envisageons ici le cas le plus simple d'une réaction enzymatique à un seul substrat : nous étudions la réaction :

S(substrat) $\longrightarrow$ P(produit) , catalysée par l'enzyme E.

Pour expliquer la transformation d'un substrat S en un produit P, on admet que le mécanisme est le suivant, proposé par Michaelis et Menten :

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} P \quad (+ E)$$

L'intermédiaire formé ES est appelé "complexe Enzyme-Substrat".

En outre, on travaille toujours avec un large excès de substrat : $[S]_0 \gg [E]_0$.

On note $[S]_0$ la concentration initiale en substrat , et $[E]_0$ la concentration initiale en enzyme.

1) Exprimer la vitesse $v = \dfrac{d[P]}{dt}$

2) Ecrire l'égalité qui traduit la conservation <u>totale</u> de l'enzyme, présente sous forme libre E ou de complexe ES.

3) En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au complexe ES, et en utilisant le résultat ci-dessus, établir une nouvelle expression de v en fonction des constantes k_1, k_{-1} et k_2 et des concentrations $[S]_0$ et $[E]_0$.

4) Montrer que v peut se mettre sous la forme suivante :

$$v = \frac{V_M}{1 + \dfrac{K_M}{[S]_0}}$$

expression dans laquelle V_M est appelée "vitesse maximale" et K_M est un facteur homogène à une concentration, appelée "constante de Michaelis".

5) Exprimer ces deux grandeurs en fonction des constantes k_1, k_{-1} et k_2 et de la concentration $[E]_0$.

Le but est à chaque fois de déterminer K_M. Comme souvent, on préfère des méthodes de linéarisation.

6) Donner l'expression de $\dfrac{1}{v}$. Montrer comment le tracé de $\dfrac{1}{v} = f(\dfrac{1}{[S]_0})$ permet d'accéder à K_M.

Exercice 7 : étude cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

Sous l'action des ions cérium Ce^{4+}, le dioxalatodiaquachrome(III) se transforme selon la réaction –bilan, où Ox désigne désigne l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$:

$$[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]^- + 2\ Ce^{4+} + 2\ H_2O \blacklozenge [Cr(Ox)(H_2O)_4]^+ + 2\ Ce^{3+} + 2\ CO_2$$

La cinétique peut être suivie par spectrophotométrie.

En milieu peu acide, la vitesse de la réaction doit se mettre sous la forme :

$$v = \frac{k'.\left[\left[Cr(Ox)_2(H_2O)_2\right]^-\right]\left[Ce^{4+}\right]^2}{k''.\left[Ce^{3+}\right] + k'''\left[Ce^{4+}\right]}$$

Où k', k'' et k''' sont des constantes qui dépendent du pH.

1) Comment peut-on qualifier le rôle joué par Ce^{3+} dans la cinétique de la réaction ?

2) A quelle condition peut-on appliquer l'AEQS à une espèce ?

3) En utilisant l'AEQS pour l'espèce $[Cr(Ox)_2(H_2O)_2]$, montrer que la loi de vitesse ci-dessus peut être interprétée par le mécanisme suivant :

$$\left[Cr(Ox)_2(H_2O)_2\right]^- + Ce^{4+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \left[Cr(Ox)_2(H_2O)_2\right] + Ce^{3+}$$

$$\left[Cr(Ox)_2(H_2O)_2\right] + Ce^{4+} \xrightarrow{k_2} \left[Cr(Ox)(H_2O)_2\right]^+ + Ce^{3+} + 2\ CO_2$$

$$\left[Cr(Ox)(H_2O)_2\right]^+ + 2\ H_2O \xrightarrow{k_3} \left[Cr(Ox)(H_2O)_4\right]^+ \quad \text{rapide}$$

Exprimer k', k'' et k''' en fonction de k_1, k_{-1} et k_2.

Exercice 8 : décomposition de l'ozone

Il y a une trentaine d'années, on a commencé à soupçonner les C.F.C (Chloro Fluoro Carbone) d'accroître la destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore. L'équation de la réaction est :

$$2\ O_{3(g)} = 3\ O_{2(g)}$$

Le mécanisme proposé est le mécanisme de réaction en chaîne suivant :

$Cl_2 + O_3 \blacklozenge ClO\bullet + ClO_2\bullet$	k_1
$ClO_2\bullet + O_3 \blacklozenge ClO_3\bullet + O_2$	k_2
$ClO_3\bullet + O_3 \blacklozenge ClO_2\bullet + 2\ O_2$	k_3
$2\ ClO_3\bullet \blacklozenge Cl_2 + 3\ O_2$	k_4

Le radical ClO• *qui se produit au cours de l'acte [1] se détruit sans participer à la propagation de la chaîne. On ne le prendra pas du tout en compte dans la suite (en particulier lorsque l'on fera les AEQS : on ne s'en occupera pas)*

.

1) En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels ClO_3• et ClO_2•, établir la loi de vitesse pour ce mécanisme à partir de l'expression de v ci-dessous :

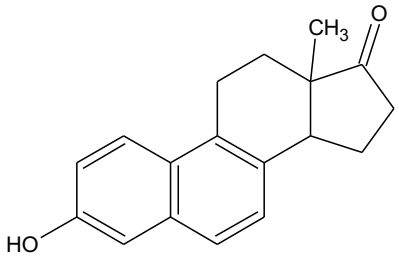
$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt}$$

2) La réaction admet-elle un ordre courant ? Initial ?

3) Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

Exercice 9 : synthèse de l'équilénine

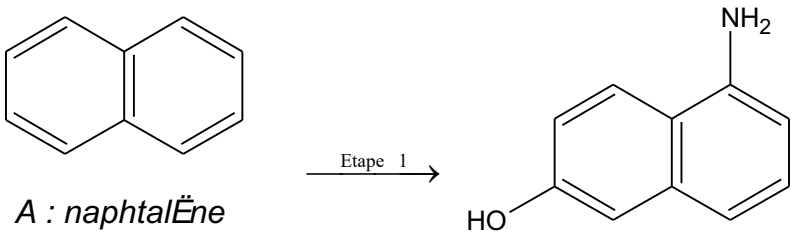
L'équilénine est une hormone œstrogène de la jument gravide.



EquilÈnine

Une synthèse complète est réalisée à partir du naphtalène en 13 étapes.

On étudie ici le mécanisme de la première étape :



A : naphtalËne

B

Le passage du naphtalène ***A*** au composé ***B*** suppose, entre autres réactions, une nitration d'un des noyaux aromatiques. Le composé aromatique à nitrer (ici le naphtalène) sera désigné par ArH et dans cette partie, la régiosélectivité ne sera pas envisagée. La réaction de nitration est effectuée en milieu sulfo-nitrique (mélange d'acides sulfurique et nitrique).

Le mécanisme de la réaction de nitration est le suivant :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2NO_3^+ + HSO_4^- \quad (1)$$

$$H_2NO_3^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} H_2O + NO_2^+ \quad (2)$$

$$NO_2^+ + ArH \xrightarrow{k_3} ArHNO_2^+ \quad (3)$$

$$ArHNO_2^+ \xrightarrow{k_4} ArNO_2 + H^+ \quad (4)$$

1) La réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un **quasi-équilibre**. Pourquoi ne peut-on pas appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à $H_2NO^+_3$? La réponse doit être justifiée.

2) La vitesse de disparition, en réacteur fermé, du dérivé ArH est définie par :

$$v = -\frac{d[ArH]}{dt}$$

En admettant qu'il soit possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+, exprimer cette vitesse v en fonction des concentrations des produits stables et des constantes de vitesse.

3) Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif, ce qui correspond à une étape (3) très très facile ?

Exercice 10 : oxydation de la vitesse C (acide ascorbique)

L'acide ascorbique est l'autre nom de la vitamine C.

On étudie ici la cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C) noté H_2Asc en milieu acide par l'ion complexe $Fe(CN)_6^{3-}$.

La réaction globale s'écrit :

$$2\ Fe(CN)_6^{3-} + H_2Asc = 2\ Fe(CN)_6^{4-} + Asc + 2\ H^+$$

Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :

$$H_2Asc \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+ + HAsc^-$$

$$Fe(CN)_6^{3-} + HAsc^- \xrightarrow{k_2} Fe(CN)_6^{4-} + HAsc^\bullet$$

$$HAsc^\bullet \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H^+ + Asc^{\bullet-}$$

$$Fe(CN)_6^{3-} + Asc^{\bullet-} \xrightarrow{k_4} Fe(CN)_6^{4-} + Asc$$

1) Justifier pourquoi la réaction globale précédente ne peut probablement pas décrire un acte élémentaire.

L'équilibre (1) ci-dessous s'établit très rapidement. Sa constante d'équilibre, constante de première acidité, est notée K_a.

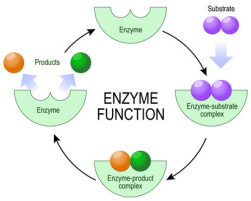
$$H_2Asc \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+ + HAsc^-$$

2) Déterminer l'expression littérale de la constante de première acidité K_a de l'acide ascorbique en fonction des constantes de vitesse intervenant dans (1).

3) En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à HAsc• et Asc•-, exprimer la loi de vitesse v de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction notamment des espèces $Fe(CN)_6^{3-}$, H_2Asc et H^+ :

$$v = ½.\ d[Fe(CN)_6^{4-}]/dt$$

4) Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type $v = K[Fe(CN)_6^{3-}][H_2Asc]$. Indiquer les conditions opératoires qui permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, donner l'expression littérale de K.



Fin des énoncés