

Corrigé Chapitre 6

Mécanismes réactionnels



Lors de la collision, il faut que les réactants aient suffisamment d'énergie pour que le choc soit efficace... (Gaston Lagaffe, Franquin)

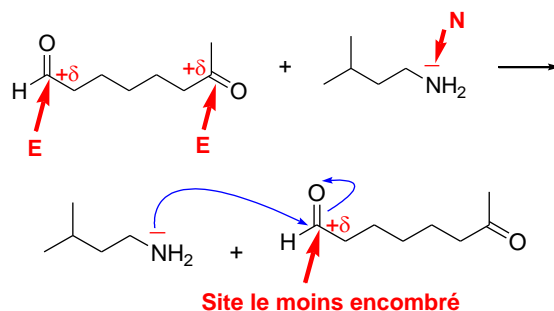
Exercice 1

Compréhension

Partie 1

- 1) C'est un composé qui se forme au cours de la transformation chimique pour ensuite disparaître. Il est créé au cours d'un acte élémentaire (au moins) pour être consommé au cours d'un autre acte élémentaire (au moins). Un intermédiaire réactionnel (IR) n'est jamais dans l'équation de réaction et n'est ni présent au début ou en fin de transformation.
- 2) Non l'intermédiaire réactionnel doit être très réactif : il faut $k_{disp} \gg k_{app}$ pour les actes élémentaires d'apparition et de disparition de cet IR.
- 3) Lorsque l'AEQS est applicable à un intermédiaire réactionnel on peut écrire : $\frac{d[IR]}{dt} = 0$ (cette égalité est l'approximation).
- 4) Surtout. Un intermédiaire réactionnel est une espèce chimique en théorie observable (« en théorie » car sa durée de vie peut être très faible..) formée puis détruite en cours de transformation. A l'opposé, un état de transition est une structure transitoire inobservable entre deux états relativement stables du système. **Pour fixer les idées :** les états de transition sont au max d'énergie potentielle, les IR sont des minimums relatifs d'énergie potentielle (voir courbe $E_p = f(CR)$).
- 5) Lorsque la **température** du système augmente, la **vitesse moyenne des molécules** y augmente et donc un plus grand nombre de collisions vont être **efficaces** car l'énergie cinétique des molécules est suffisante pour franchir la **barrière d'énergie** potentielle (appelée *énergie potentielle d'activation*).
- 6) On peut utiliser l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECd) : **$v_{réaction} = v_{acte difficile}$** .
- 7) Dans une succession d'acte élémentaires l'acte élémentaire qui a la constante de vitesse la plus faible a **exactement la même vitesse** que les actes qui le suivent ; en effet les actes suivants sont intrinsèquement plus faciles que l'acte en question mais en pratique, ils ne peuvent pas aller plus vite que lui...

- 8) Si l'approche d'un réactif vers un autre est soumise à de la **gêne stérique**, alors l'énergie potentielle d'activation associée à cet acte sera bien plus élevée et la **constante de vitesse associée à cet acte sera plus faible** : l'acte est plus difficile. *Attention* : ne pas en déduire « automatiquement » que cet acte est « lent » ; en effet la vitesse d'un acte dépend aussi des concentrations des réactants de l'acte ! Mais c'est vrai que si la constante de vitesse k d'un acte est très faible, cet acte élémentaire a de fortes chances d'être lent (= v_{acte} faible). La réaction étudiée va donc être sans doute **très sélective** car un des produits est obtenu majoritairement !

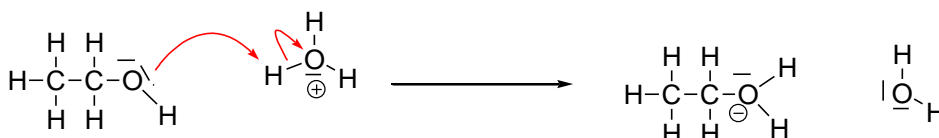


Partie 2

- 1) On a les résultats suivants (pour l'unité proposée : la vitesse d'un acte, comme celle d'une réaction, est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) :

$v_{acte} = k_1[\text{Fe}^{3+}][\text{Pb}^{3+}]$	k_1 en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$v_{acte} = k_2[\text{ClO}][\text{O}_3]$	k_2 en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$v_{acte} = k_3[\text{Cl}_3]$	k_3 en s^{-1}
$v_{acte} = k_4[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]$	k_4 en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

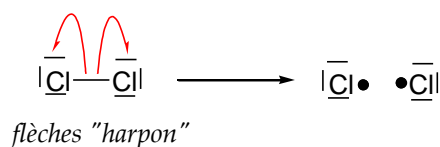
- 2) Il s'agit d'une réaction acide-base :



- 3) S'il y a un équilibre très rapide entre l'acte 4 et l'acte (-4), inverse de l'acte 4 alors on peut écrire : $v_{acte\ 4} = v_{acte\ -4}$ soit $k_4[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+] = k_{-4}[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+][\text{H}_2\text{O}]$. On a donc l'égalité suivante :

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+] = \frac{k_4[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{k_{-4}[\text{H}_2\text{O}]}$$

- 4) L'acte élémentaire s'écrit :



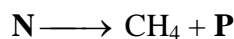
Une telle rupture n'est pas spontanée : elle peut être due à un chauffage (thermolyse : les collisions entre molécules entraînent une augmentation de l'énergie associée à la vibration de la liaison...jusqu'à rupture) ou être due à une photolyse (rayonnement UV énergétique).

- 5) On a : $v_{app}(\text{O}_2) = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2 \times v_{acte\ 2} = 2 \times k_2[\text{ClO}][\text{O}_3]$. Le facteur 2 est dû au fait qu'à chaque fois que l'acte 2 se déroule 2 molécules de dioxygène sont formées.

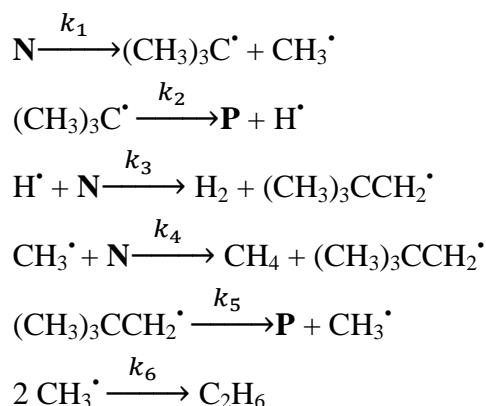
Exercice 2

Pyrolyse du néopentane

On étudie entre 500°C et 570°C la réaction de pyrolyse du néopentane (nom trivial du 2,2-diméthylpropane, noté **N**). Cette pyrolyse fournit essentiellement du méthane et du 2-méthylpropène (noté **P**) selon la réaction d'équation:



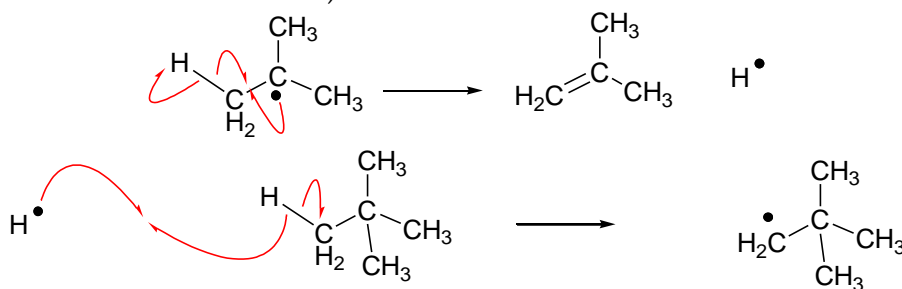
Le mécanisme proposé est le suivant :



- 1) A l'aide des règles de nomenclature (prop = 3 atomes de carbone) :



- 2) Les flèches bien positionnées pour les deux actes (flèches « harpon » qui symbolisent le mouvement d'un seul électron) :



- 3) Les intermédiaires réactionnels sont des composés formés puis détruits au cours de la transformation : **(CH₃)₃C[•]**, **H[•]**, **CH₃[•]**, **(CH₃)₃CCH₂[•]**. Les produits « secondaires » sont formés au cours de cette pyrolyse sans être détruits : **H₂** et **C₂H₆**...et ne sont pas les produits « principaux » indiqués dans l'équation de la réaction !
- 4) La vitesse de réaction, définie comme étant égale à la vitesse de disparition du néopentane **N** :

$$v_{\text{réaction}} = v_{\text{disp}}(\mathbf{N}) = -\frac{d[\mathbf{N}]}{dt}$$

D'après le mécanisme proposé (on **ajoute** les vitesses des trois actes 1, 3 et 4 car en effet le composé **N** disparaît au cours de ces trois actes) :

$$v_{\text{disp}}(\mathbf{N}) = -\frac{d[\mathbf{N}]}{dt} = v_1 + v_3 + v_4$$

Or les vitesses de ces actes élémentaires s'écrivent :

$$v_1 = k_1[\mathbf{N}] \text{ et } v_3 = k_3[\text{H}^\bullet][\mathbf{N}] \text{ et } v_4 = k_4[\text{CH}_3^\bullet][\mathbf{N}]$$

Donc ces vitesses s'expriment avec des concentrations d'IR : il faut s'en débarrasser en les exprimant en fonction de concentrations de réactants ou produits. Pour cela on applique l'**AEQS** aux IR identifiés (note quand la formule chimique d'un IR est longue à écrire on propose une notation simplifiée par exemple $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^\bullet = \text{J}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet = \text{K}$)

$$\frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\bullet]}{dt} = v_1 - v_4 + v_5 - 2v_6 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{J}]}{dt} = v_3 + v_4 - v_5 = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{K}]}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \quad (4)$$

Avec les relations (1) et (4) on a tout de suite : $v_1 = v_2 = v_3$.

De plus, en ajoutant les relations (2) et (3) on obtient l'égalité : $v_1 + v_3 - 2v_6 = 0$ soit : $2v_1 - 2v_6 = 0$.

Ce qui s'écrit $k_1[\text{N}] = k_6[\text{CH}_3\bullet]^2$ donc : $[\text{CH}_3\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{N}]^{1/2}$

Finalement :

$$v_{\text{réaction}} = v_1 + v_3 + v_4 = 2v_1 + v_4$$

$$= 2k_1[\text{N}] + k_4[\text{CH}_3\bullet][\text{N}] = 2k_1[\text{N}] + k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{N}]^{1/2}[\text{N}]$$

$$v_{\text{réaction}} = 2k_1[\text{N}] + k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{N}]^{3/2}$$

5) La réaction n'admet pas d'ordre !

6) D'après le mécanisme : $v_{\text{form}}(\text{H}_2) = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = v_3$

7) Le dihydrogène est formé en très faible quantité au cours de la réaction donc sa vitesse de formation est négligeable par rapport à d'autres vitesses ! Cela s'écrit : $v_{\text{form}}(\text{H}_2) = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \ll \text{autres vitesses}$. Or d'après les résultats de la question précédente : $v_1 = v_2 = v_3$. On en déduit que v_1 est aussi très faible et on peut écrire (dans une somme ou une différence on peut négliger les termes petits numériquement) :

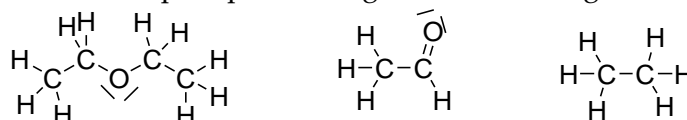
$$v_{\text{réaction}} = v_1 + v_3 + v_4 \approx v_4 = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{N}]^{3/2}$$

La réaction de pyrolyse du néopentane admet en réalité un **ordre apparent égal à 3/2** par rapport au néopentane N.

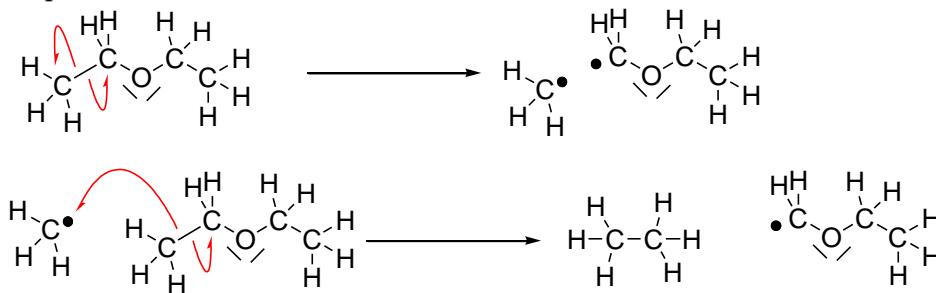
Exercice 3

Thermolyse d'un éther

1) Les schémas de Lewis des réactants et produits sont donnés. La réaction **ne peut pas** être un acte élémentaire car on ne respecterait pas le principe de moindre changement de structure ; en 1 collision on ne peut pas envisager tous ces changements de structure !



2) Etapes 1 et 2 :



3) **Aucune définition de la vitesse de réaction n'est imposée** ; on choisit par exemple :

$$v_{\text{réaction}} = \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}$$

D'après le mécanisme : $\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\bullet]$

Il faut appliquer l'AEQS aux IR $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\bullet$ et CH_3^\bullet pour remplacer $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\bullet]$ dans l'expression ci-dessus :

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0 \quad (2)$$

$$(1) + (2): v_1 = v_4$$

$$(1) - (2): v_2 = v_3$$

On a aussi :

$$v_1 = k_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5] \quad ; \quad v_2 = k_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5][\text{CH}_3^\bullet] \quad ; \quad v_4 = k_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^\bullet][\text{CH}_3^\bullet]$$

Finalement on obtient :

$$v_{\text{réaction}} = \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5]$$

4) La réaction est donc d'ordre 1 (par rapport à $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)

5) On aurait pu proposer : $\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. Cet acte est *a priori* « facile » (constante de vitesse k_5 élevée) mais la vitesse de cet acte ($v_{\text{acte}} = k_5[\text{CH}_3^\bullet]^2$) doit être très faible (donc négligeable) car les concentrations en IR sont toujours faibles dans le milieu (la rencontre des deux IR reste bien moins probable que celle d'un IR et d'un réactant).

Exercice 4

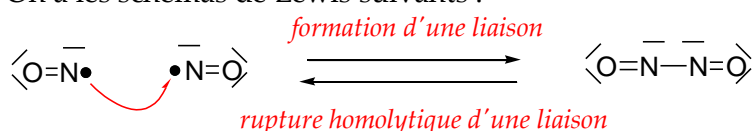
Etape cinétiquement déterminante

1) Non, beaucoup trop de ruptures/formations de liaisons pour que cette réaction s'effectue en 1 seul acte élémentaire (principe de moindre changement de structure).

2) Les vitesses des deux étapes (1) et (1') sont égales et donc :

$$v_1 = v_{1'} \text{ donc } k_1[\text{NO}]^2 = k_{1'}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

3) On a les schémas de Lewis suivants :



- 4) D'après l'AECD, l'étape (2) difficile impose sa vitesse à l'étape (3) plus facile...mais qui ne peut pas aller plus vite ! $v_2 = v_3$.
- 5) Les IR sont : N_2O_2 et H_2O_2 (composés formés au cours du mécanisme mais qui disparaissent à la fin ; ni des réactants ni des produits). L'AEQS est applicable si la constante de vitesse de disparition de l'IR est très nettement supérieure à la constante de vitesse d'apparition de cet IR ; **c'est le cas pour H_2O_2 mais pas pour N_2O_2 .**

- 6) D'après l'équation :

$$v_{\text{réaction}} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{1}{2} v_{\text{app}}(H_2O)$$

- 7) On a d'après le mécanisme :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = 2 v_3$$

Or : $v_2 = v_3$ donc : $v_{\text{réaction}} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = v_2 = k_2 [N_2O_2][H_2]$

L'AEQS n'est pas applicable à N_2O_2 mais : $v_1 = v_{1'}$ donc $k_1 [NO]^2 = k_{1'} [N_2O_2]$

Donc : $v_{\text{réaction}} = k_2 [N_2O_2][H_2] = k_2 \frac{k_1}{k_{1'}} [NO]^2 [H_2]$

- 8) Ordres partiels 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H_2 . Ordre global égal à 3.