

## Corrigé exercice 12

### MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE OUVERTE

#### I) Hydrogénation du monoxyde d'azote

1) Si l'équation chimique écrite était un acte élémentaire, les nombres stœchiométriques 2 et 2 exprimeraient que 4 entités doivent se heurter simultanément ; or **une telle molécularité de 4 est hautement improbable**. On peut également noter que les structures des réactifs et des produits sont très différentes, il paraît inconcevable qu'autant de liaisons soient rompues et formées au cours d'un unique choc.

2) On cherche la vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{O}$ , c'est-à-dire, par **définition** :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

On exprime alors  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$  à partir du mécanisme :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = +2v_3$$

Pour exprimer  $v_3$ , on utilise le fait que (3) est un acte élémentaire ( $v_3 = k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$ ), ce qui fait apparaître la concentration d'un intermédiaire réactionnel,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

$\text{H}_2\text{O}_2$  est un intermédiaire réactionnel **formé difficilement** (étape (2)) et **détruit facilement** (étape (3)) : on peut donc lui appliquer **l'approximation de l'état quasi stationnaire** : sa concentration doit rester très faible dans le milieu, par rapport aux réactifs et produits, et sa vitesse de formation peut être considérée comme sensiblement égale à sa vitesse de disparition :

$$v_2 \approx v_3$$

L'étape (2) est l'**étape cinétiquement déterminante** de ce mécanisme.

Donc :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2v_3 = 2v_2$$

Pour exprimer  $v_2$ , on utilise le fait que (2) est un acte élémentaire :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

On voit donc apparaître la concentration d'un nouvel intermédiaire,  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Mais attention,  $\text{N}_2\text{O}_2$  est formé par une étape très facile (1) : **on ne peut donc pas lui appliquer l'AEQS** ; sa concentration peut augmenter très rapidement par dimérisation de NO dès le début du mécanisme.

En revanche, on est dans la situation d'un **pré-équilibre rapide** : c'est-à-dire que les étapes (1) et (-1) sont toutes deux très faciles, alors que (2) qui suit est difficile ; les vitesses  $v_1$  et  $v_{-1}$  peuvent donc devenir très grandes par rapport à  $v_2$ . Comme il s'agit de réactions renversables très rapides, on peut considérer qu'après une durée très courte, l'équilibre (1)/(-1) est atteint, d'où l'approximation :

$$v_1 \approx v_{-1}$$

Ceci permet de trouver la concentration de  $\text{N}_2\text{O}_2$  :

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\text{donc } [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

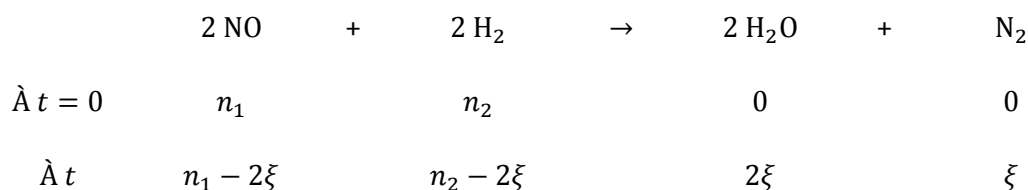
Finalement :

$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2] = \boxed{2 \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$$

Conclusion :

La réaction est d'ordre 2 par rapport à NO et d'ordre 1 par rapport à H<sub>2</sub> donc d'ordre global 3.

3) On commence par un tableau d'avancement :



Remarque : ce bilan de matière n'est valable que si la concentration des intermédiaires réactionnels est négligeable devant ξ. Ceci nécessite deux conditions :

- Il ne faut pas être trop proche de l'origine des temps t = 0, ce qui était également une condition pour appliquer l'AEQS et l'hypothèse du pré-équilibre rapide à la question précédente : ces hypothèses sont valables à partir du **temps d'induction**. On considérera que ce temps d'induction est suffisamment court, y compris devant la durée nécessaire à la mesure de la « vitesse initiale de diminution de pression ».

- Il faut que les intermédiaires ne s'accumulent pas dans le milieu. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne pose pas de problème, mais on a dit à la question 2) que N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'était pas nécessairement une espèce très réactive... On va donc utiliser l'hypothèse, suggérée par l'énoncé, que [N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] reste assez faible.

On exprime la pression dans l'enceinte grâce à la loi des gaz parfaits :

$$P = (n_1 + n_2 - \xi) \frac{RT}{V}$$

La vitesse de diminution de pression est donc :

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d\xi}{dt} = RTv$$

...où v =  $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$  est la vitesse de la réaction telle qu'on la définit habituellement.

Puisqu'il s'agit de vitesse initiale :

$$-\left. \frac{dP}{dt} \right|_0 = RTv_0$$

Si la réaction a un ordre, alors :

$$v_0 = k [\text{NO}]_0^\alpha [\text{H}_2]_0^\beta$$

En convertissant en pression :

$$-\left. \frac{dP}{dt} \right|_0 = RTv_0 = RTk \left( \frac{P_{\text{NO},0}}{RT} \right)^\alpha \left( \frac{P_{\text{H}_2,0}}{RT} \right)^\beta = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times P_{\text{NO},0}^\alpha \times P_{\text{H}_2,0}^\beta$$

La méthode des vitesses initiales consiste à travailler par séries en maintenant l'une des concentrations initiales constante.

Mais ici chaque série se réduit à deux mesures... il est donc inutile de linéariser et de tracer deux graphes... qui n'auraient que deux points !

On écrit alors l'équation précédente avec les valeurs du tableau fourni :

pour les expériences 1 et 3 :

$$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,25 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

donc en divisant membre à membre :

$$4 = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\alpha = 2^\alpha$$

On en déduit :

$$\alpha = 2$$

pour les expériences 1 et 2 :

$$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,2 \text{ atm})^\beta$$

$$2,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{mn}^{-1} = k (RT)^{1-\alpha-\beta} \times (0,5 \text{ atm})^\alpha \times (0,1 \text{ atm})^\beta$$

...et en divisant membre à membre :

$$2 = 2^\beta = 1$$

... d'où :

$$\beta = 1$$

Conclusion :

La loi de vitesse est :

$$v = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

...ce qui confirme la loi prévue par la résolution du mécanisme réactionnel : ordre 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H<sub>2</sub>.

Constante de vitesse : on applique numériquement la relation

$$-\left.\frac{dP}{dt}\right|_0 = \frac{k}{(RT)^2} \times P_{\text{NO},0}^2 \times P_{\text{H}_2,0}$$

à chaque expérience. Pour obtenir  $k$  en unités S.I., on convertit les atmosphères en pascals par : 1 atm = 101325 Pa.

Les trois expériences donnent le même résultat :

$$k = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$$

## II) Sulfonation du benzène dans différents solvants

1) On signale que la concentration des intermédiaires réactionnels C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> reste négligeable devant celle des réactifs et produits. Par conséquent, ce sont des espèces très réactives auxquelles on peut appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) : après le temps d'induction, leur concentration reste quasiment constante, donc ils sont formés et consommés quasiment à la même vitesse.

### Mécanisme 1

$$\frac{d[\text{C}_1]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

D'où :

$$k_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3] = (k_{-1} + k_2) [\text{C}_1]$$

...dont on tire :

$$[\text{C}_1] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{BH}] [\text{SO}_3]$$

La vitesse de réaction est donc :

$$v = \frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{C}_1] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{BH}] [\text{SO}_3]$$

Conclusion : si elle suivait ce mécanisme, la réaction serait dans tous les cas d'ordre 1 par rapport au benzène et d'ordre 1 par rapport à  $\text{SO}_3$ , ce qui n'est pas le cas pour  $\text{SO}_3$ .  
Ce mécanisme peut donc être exclu.

### Mécanisme 2

$$\frac{d[\text{C}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

D'où :

$$k'_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2 = (k'_{-1} + k'_2 [\text{BH}]) [\text{C}_2]$$

...dont on tire :

$$[\text{C}_2] = \frac{k'_1}{k'_{-1} + k'_2 [\text{BH}]} [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2$$

La vitesse de réaction est donc :

$$v = \frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt} = 2v_2 = 2k'_2 [\text{C}_2] [\text{BH}] = \frac{2k'_1 k'_2}{k'_{-1} + k'_2 [\text{BH}]} [\text{BH}]^2 [\text{SO}_3]^2$$

Conclusion : si elle suivait ce mécanisme, la réaction serait sans ordre par rapport au benzène, sauf conditions particulières sur les constantes de vitesse, et dans tous les cas d'ordre 2 par rapport à  $\text{SO}_3$ . Ceci contredit les résultats expérimentaux.  
Ce mécanisme peut donc être exclu.

### Mécanisme 3

$$\frac{d[\text{C}_1]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

De même :

$$\frac{d[\text{C}_2]}{dt} = v_2 - v_3$$

D'après l'AEQS, on déduit :

$$v_2 \approx v_3$$

D'après la première relation, on trouve :

$$k''_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3] = (k''_{-1} + k''_2 [\text{SO}_3]) [\text{C}_1]$$

... dont on tire :

$$[\text{C}_1] = \frac{k''_1}{k''_{-1} + k''_2 [\text{SO}_3]} [\text{BH}] [\text{SO}_3]$$

La vitesse de réaction est donc, en utilisant aussi la deuxième relation :

$$v = \frac{d[\text{BSO}_3\text{H}]}{dt} = 2v_3 = 2v_2 = 2k''_2 [\text{C}_1] [\text{SO}_3] = \frac{2k''_1 k''_2}{k''_{-1} + k''_2 [\text{SO}_3]} [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2$$

Dans tous les cas, l'ordre est 1 par rapport au benzène.

**On sait qu'un solvant peut déformer le profil énergétique d'une réaction, en solvantant plus ou moins certaines espèces. Un changement de solvant peut donc modifier les constantes de vitesse des différentes étapes.**

Ainsi, dans un solvant tel que  $k''_{-1} \ll k''_2[\text{SO}_3]$ , la relation précédente se simplifie en :

$$v \approx 2k''_1 [\text{BH}] [\text{SO}_3] \text{ L'ordre est alors de 1 par rapport à } \text{SO}_3.$$

Si, au contraire, le solvant est tel que  $k''_{-1} \gg k''_2[\text{SO}_3]$ , alors la relation devient :

$$v \approx 2k''_2 [\text{BH}] [\text{SO}_3]^2 \text{ L'ordre est alors de 2 par rapport à } \text{SO}_3.$$

Si le solvant est tel qu'aucune des deux simplifications précédentes n'est possible, alors la réaction est sans ordre par rapport à  $\text{SO}_3$ .

L'ensemble de ces résultats rend bien compte des constatations expérimentales :  
le mécanisme 3 est donc possible.