

Approfondissement Mécanismes réactionnels

Combinaisons d'actes élémentaires, cycles catalytiques atmosphériques, molécules polyfonctionnelles, réactions en chaîne, problème ouvert

7 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

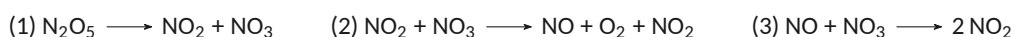
★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Combiner des actes élémentaires affectés de coefficients pour retrouver l'équation d'une réaction, et distinguer intermédiaire réactionnel, catalyseur et espèce spectatrice.
- Exploiter un cycle catalytique complet et en tirer des conséquences quantitatives ; repérer tous les sites donneurs et accepteurs d'une molécule polyfonctionnelle.
- Traiter un problème ouvert de catalyse et découvrir, hors programme, les réactions en chaîne.

Exercice 1 Additionner des actes élémentaires en les pondérant



La décomposition du pentaoxyde de diazote en phase gazeuse suit le mécanisme en trois actes élémentaires :

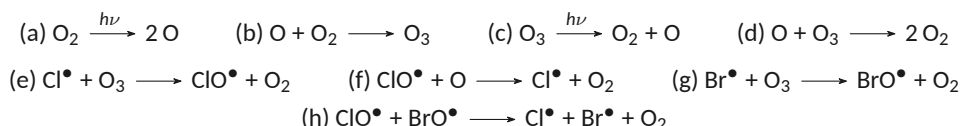


- 1.1 Donner la molécularité de chaque acte. Relever les espèces présentes dès l'instant initial et celles qui n'existent qu'en cours de transformation.
- 1.2 Additionner simplement les trois actes : montrer que l'on obtient $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3 \longrightarrow 3 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Pourquoi ce bilan n'est-il pas acceptable comme équation de la réaction ?
- 1.3 En affectant l'acte (1) du coefficient 2, montrer que la combinaison $2 \times (1) + (2) + (3)$ conduit à l'équation $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Détailler la simplification.
- 1.4 Identifier les intermédiaires réactionnels de ce mécanisme. Le dioxyde d'azote NO_2 figure des deux côtés de l'acte (2) : est-ce un intermédiaire réactionnel, un catalyseur, ou autre chose ? Justifier soigneusement.
- 1.5 Expliquer pourquoi un mécanisme réactionnel ne peut jamais faire disparaître une espèce présente dans l'équation de la réaction sans qu'un acte la consomme, ni en faire apparaître une sans qu'un acte la forme.

Exercice 2 Les cycles catalytiques de la stratosphère



Dans la stratosphère, l'ozone est produit et détruit en permanence par les actes élémentaires (a) à (d) ; les espèces $\text{Cl}^\bullet$ et $\text{Br}^\bullet$ y sont introduites par les composés chlorofluorés et les halons.



- 2.1 Vérifier que la somme des actes (e) et (f) redonne exactement l'acte (d). Identifier le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel de ce premier cycle, puis expliquer en quoi il accélère la destruction naturelle de l'ozone.
- 2.2 Additionner les actes (e), (g) et (h) : montrer que l'on obtient $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$. Relever les deux catalyseurs et les deux intermédiaires réactionnels de ce second cycle.
- 2.3 Au-dessus de l'Antarctique, au sortir de la nuit polaire, les atomes d'oxygène O sont très rares car l'acte (a) exige un rayonnement intense. Expliquer pourquoi le cycle de la question 2.2 continue pourtant à détruire l'ozone, alors que celui de la question 2.1 s'arrête : c'est l'une des clés du « trou d'ozone ».
- 2.4 Dans cette région, la stratosphère contient environ 100 fois plus d'atomes de chlore que d'atomes de brome, mais un atome de brome y détruit l'ozone 45 fois plus efficacement qu'un atome de chlore. Déterminer la part de la destruction imputable au brome et commenter l'interdiction des halons.

Exercice 3 Tous les sites d'une molécule



On considère quatre molécules : l'acide lactique $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ • la glycine $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ • la propanone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ • le 1-chloropropane $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$.

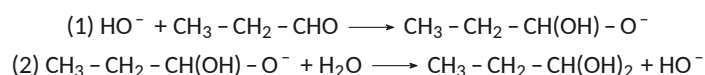
■ **DONNÉES** Électronégativités : $\chi(\text{H}) = 2,2$ • $\chi(\text{C}) = 2,6$ • $\chi(\text{N}) = 3,0$ • $\chi(\text{O}) = 3,4$ • $\chi(\text{Cl}) = 3,2$

- 3.1 Représenter le schéma de Lewis de chacune de ces molécules, avec tous les doublets non liants.
- 3.2 Pour chaque molécule, relever *tous* les sites donneurs et *tous* les sites accepteurs de doublet d'électrons, en justifiant chaque réponse (doublet non liant, liaison polarisée).
- 3.3 Dans la propanone, l'atome de carbone du groupe carbonyle est un site accepteur alors qu'il ne porte ni charge ni lacune. Expliquer, puis comparer le caractère accepteur des trois atomes de carbone de la molécule.
- 3.4 La glycine réagit avec un ion H_3O^+ . Lequel de ses deux sites donneurs capte l'ion hydrogène ? Écrire l'acte élémentaire correspondant et représenter ses flèches courbes.
- 3.5 L'ion hydroxyde réagit sur le 1-chloropropane selon un acte élémentaire unique ; il réagit aussi sur la propanone selon un acte élémentaire unique. Écrire ces deux actes et représenter, pour chacun, les flèches courbes. En quoi le rôle du site donneur est-il le même dans les deux cas, et le devenir du site accepteur différent ?

Exercice 4 L'hydratation du propanal, catalysée par les ions hydroxyde



En solution aqueuse basique, le propanal fixe une molécule d'eau pour donner un *diol géminé*. Le mécanisme comporte deux actes élémentaires :



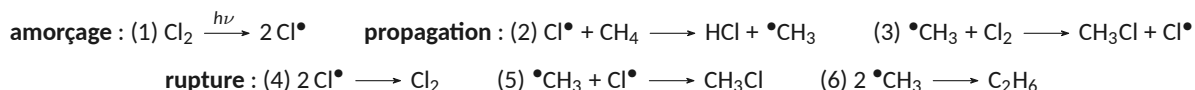
■ **DONNÉES** $\chi(\text{H}) = 2,2$ • $\chi(\text{C}) = 2,6$ • $\chi(\text{O}) = 3,4$

- 4.1 Donner la molarité de chaque acte, puis établir l'équation de la réaction.
- 4.2 Montrer que l'ion hydroxyde est ici un *catalyseur*, alors qu'il est un *réactif* dans la saponification d'un ester. Sur quel critère précis repose la distinction ?
- 4.3 Dans l'acte (1), justifier que l'atome de carbone du groupe $\text{C}=\text{O}$ est le site accepteur, puis représenter les deux flèches courbes de cet acte : l'une part d'un doublet non liant de l'ion hydroxyde, l'autre du doublet de la double liaison.
- 4.4 Représenter les deux flèches courbes de l'acte (2), sachant que l'atome d'oxygène chargé négativement y arrache un ion hydrogène à une molécule d'eau.
- 4.5 L'hydratation du propanal est limitée : à l'état final, le propanal et le diol coexistent en proportions voisines. L'ajout d'ions hydroxyde permet-il d'augmenter la proportion de diol obtenue à l'état final ? Justifier.

Exercice 5 Une réaction en chaîne (hors programme — pour aller plus loin)



Sous l'action de la lumière, le méthane réagit avec le dichlore. Le mécanisme, dit *en chaîne*, comporte trois types d'actes :



- 5.1 Donner la molarité des actes (2) à (6). Additionner les deux actes de propagation : quelle est l'équation de la réaction obtenue ?
- 5.2 Les entités $\text{Cl}^\bullet$ et $\bullet\text{CH}_3$ sont appelées *porteurs de chaîne*. Montrer que, dans la suite (2) puis (3), l'atome de chlore se comporte comme un catalyseur, et expliquer pourquoi une seule molécule de dichlore dissociée peut faire réagir des milliers de molécules de méthane.
- 5.3 Expliquer le rôle des actes (4), (5) et (6). Pourquoi la transformation s'arrête-t-elle si l'on éteint la lumière alors qu'il reste des réactifs ?
- 5.4 Lors d'une expérience, on isole des traces d'éthane C_2H_6 dans le mélange final. Quel acte le produit ? Que peut-on en déduire sur la présence effective de l'entité $\bullet\text{CH}_3$ dans le milieu ?

- 5.5** On appelle *longueur de chaîne* le nombre moyen de fois que la séquence (2)–(3) est parcourue pour un acte d'amorçage. Une expérience consomme $1,0 \times 10^{-2}$ mol de méthane pour $2,0 \times 10^{-6}$ mol de dichlore dissocié à l'amorçage : calculer cette longueur de chaîne et commenter.

Exercice 6 Problème ouvert : combien de fois travaille une enzyme ? ●●●

La catalase est l'enzyme qui protège les cellules du peroxyde d'hydrogène en catalysant sa décomposition $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, selon le mécanisme $\text{E} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{EO} + \text{H}_2\text{O}$ puis $\text{EO} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{E} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, où E désigne l'enzyme et EO une forme de l'enzyme portant un atome d'oxygène supplémentaire. Un technicien introduit $m = 1,0$ mg de catalase pure, de masse molaire $M = 2,4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, dans $V = 10,0$ mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'effervescence cesse au bout de 30 s ; la solution ne contient alors plus de peroxyde d'hydrogène, et l'enzyme est intacte.

- 6.1 Problème ouvert.** Déterminer le nombre moyen de cycles catalytiques (succession des deux actes) parcourus par une molécule de catalase pendant l'expérience, puis le nombre de molécules de peroxyde d'hydrogène qu'une seule molécule d'enzyme traite chaque seconde. La démarche, même partiellement aboutie, sera valorisée.
- 6.2** Ce résultat serait-il possible si l'enzyme était consommée par la transformation ? Rédiger une phrase de conclusion reliant ce calcul à la définition d'un catalyseur.
- 6.3** Sans catalyseur, la même solution met plusieurs mois à se décomposer. Estimer le facteur d'accélération apporté par l'enzyme et interpréter ce résultat à l'échelle microscopique.

Exercice 7 Combien de chocs pour une réaction ? ●●●

Dans une solution où réagissent deux espèces A et B selon l'acte élémentaire unique $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$, on estime qu'il se produit $1,0 \times 10^{30}$ chocs entre une entité A et une entité B par litre et par seconde. La mesure de la vitesse montre que $1,0 \times 10^{18}$ actes élémentaires seulement aboutissent, par litre et par seconde.

■ **DONNÉES** Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- 7.1** Calculer la vitesse volumique de disparition de A correspondante, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- 7.2** Calculer la proportion de chocs efficaces. Commenter ce résultat : un choc entre deux entités réactives conduit-il en général à une transformation ?
- 7.3** Rappeler les deux raisons pour lesquelles un choc peut ne pas être efficace, et illustrer chacune sur l'acte élémentaire $\text{HO}^- + \text{CH}_3 - \text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{OH} + \text{Br}^-$.
- 7.4** On élève la température de 20°C à 30°C : la vitesse est multipliée par 2, alors que la fréquence des chocs, proportionnelle à $\sqrt{T}$, n'augmente que de 1,7 %. Qu'est-ce qui explique alors l'essentiel de l'accélération ? Calculer la nouvelle proportion de chocs efficaces.
- 7.5** L'ajout d'un catalyseur multiplie la vitesse par $1,0 \times 10^4$ sans modifier la fréquence des chocs entre A et B. Déterminer la nouvelle proportion de chocs efficaces et interpréter ce résultat à l'échelle microscopique.