

CORRECTION

Exercice I : Chloration de l'éthane

1. D'après les informations de l'énoncé et la définition de ce qu'est la **loi de vitesse**, on peut écrire :

$$v_r = k [\text{Cl}_2]^a [\text{C}_2\text{H}_6]^b$$

2. L'AEQS peut être appliquée aux intermédiaires réactionnels réactifs : Cl^\bullet et $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$.

- $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ est formé 1 fois dans l'étape (2) et disparaît 1 fois dans l'étape (3) :

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3$$

Comme $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ est un intermédiaire très réactif (radical), l'AEQS peut lui être appliquée. Ainsi, après un temps d'induction :

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]}{dt} \approx 0 \Leftrightarrow v_2 - v_3 = 0 \Leftrightarrow v_2 = v_3$$

- Cl^\bullet est formé 2 fois dans l'étape (1), disparaît 1 fois dans l'étape (2), est formé 1 fois dans l'étape (3) et disparaît 2 fois dans l'étape (4) :

$$\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4$$

Comme Cl^\bullet est un intermédiaire très réactif (radical), l'AEQS peut lui être appliquée. Ainsi, après un temps d'induction :

$$\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} \approx 0 \Leftrightarrow 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0$$

En utilisant le fait que $v_2 = v_3$ (grâce à l'AEQS appliquée à $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$) :

$$2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0 \Leftrightarrow 2v_1 - 2v_4 = 0 \Leftrightarrow v_1 = v_4$$

3. Il faut obtenir la loi de vitesse de la réaction, *ie.* l'expression de v_r en fonction de la constantes de vitesse et des concentrations en réactifs Cl_2 et C_2H_6 .

L'énoncé indique que la vitesse v est définie comme la vitesse de formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, qui n'est formé que dans l'étape (3). On a donc :

$$v_r = v_3 = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] [\text{Cl}_2]$$

La difficulté est que la vitesse dépend de $[\text{C}_2\text{H}_5^\bullet]$ et que cette espèce n'intervient dans aucune autre loi de vitesse ce qui empêche de la simplifier. Il est en revanche possible d'utiliser les relations démontrées précédemment : $v_1 = v_4$ et $v_2 = v_3$. La vitesse v_r est donc la vitesse de l'étape (2) :

$$v_r = v_2 = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{Cl}^\bullet]$$

Il faut à présent remplacer $[\text{Cl}^\bullet]$ par une expression qui dépend des concentrations des réactifs Cl_2 et C_2H_6 .

À l'aide de l'égalité $v_1 = v_4$:

$$v_1 = v_4 \Leftrightarrow k_1 [\text{Cl}_2] = k_4 [\text{Cl}^\bullet]^2 \Leftrightarrow [\text{Cl}^\bullet]^2 = \frac{k_1 [\text{Cl}_2]}{k_4} \Leftrightarrow [\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 [\text{Cl}_2]}{k_4}}$$

Au bilan, il vient donc :

$$v_r = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6] [\text{Cl}^\bullet] = k_2 [\text{C}_2\text{H}_6] \sqrt{\frac{k_1 [\text{Cl}_2]}{k_4}}$$

Soit :

$$v_r = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{C}_2\text{H}_6] \text{Cl}_2^{1/2}$$

4. Par identification avec la loi de vitesse écrite à la première question, il vient :

$$a = \frac{1}{2}$$

$$b = 1$$

$$k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$$

5. L'application numérique donne :

$$k = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times \sqrt{5,3 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,31 \text{ L}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice II : Mécanisme d'hydroboration

1. D'après le schéma de LEWIS du borane BH_3 suivant, l'atome de bore porte une lacune électronique (l'octet n'est pas atteint pour le bore).



Le borane est donc un acide de LEWIS ce qui lui confère une importante réactivité électrophile.

2. Par définition, la vitesse de disparition de l'alcène (appelé A ici) s'écrit :

$$v_d(\text{A}) = -\frac{d[\text{A}]}{dt}(t) = v_2 = k_2 [\text{BH}_3] [\text{A}]$$

BH_3 étant très réactif, l'AEQS peut lui être appliquée :

$$\frac{d\text{BH}_3}{dt}(t) \approx 0 \quad \text{donc} \quad v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$$

$$k_1 [\text{BH}_3 \cdot \text{THF}] - k_{-1} [\text{BH}_3] [\text{THF}] - k_2 [\text{BH}_3] [\text{A}] = 0$$

Ainsi :

$$[\text{BH}_3] = \frac{k_1 [\text{A}]}{k_{-1} [\text{THF}] + k_2 [\text{A}]}$$

Finalement :

$$v_r = \frac{k_1 k_2 [\text{BH}_3 \cdot \text{THF}] [\text{A}]}{k_{-1} [\text{THF}] + k_2 [\text{A}]}$$

3. La seconde étape étant cinétiquement déterminante : $v_2 \ll v_{-1}$. Ainsi, au dénominateur de la loi de vitesse, le terme $k_2 [\text{A}]$ peut être négligé devant $k_{-1} [\text{THF}]$ d'où :

$$v_r = \frac{k_1 k_2 [\text{BH}_3 \cdot \text{THF}] [\text{A}]}{k_{-1} [\text{THF}]}$$

Le THF étant le solvant, sa concentration est considérée comme très importante et constante, d'où :

$$v_r = k' [\text{BH}_3 \cdot \text{THF}] [\text{A}] \quad \text{avec} \quad k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{THF}]}$$

Les résultats expérimentaux sont donc bien concordant avec cette expression.