



COURS PRIAMS



CHIMIE TSE-TSExp-STI-2022-2023



MECANISME REACTIONNEL

Exercice 1

Donne les différentes phases des réactions suivantes :

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ | 2) $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br} + \text{HBr}$ |
| 3) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ | 4) $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ |
| 5) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ | 6) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ |
| 7) $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$ | |

Exercice 2

La formation du mono chlorobenzène par substitution du chlore sur le benzène est une réaction en chaîne dont le mécanisme peut être représenté par la suite des équations chimiques.

- $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}^\circ$
- $2\text{Cl}^\circ \longrightarrow \text{Cl}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}^\circ$
- $2\text{C}_6\text{H}_5^\circ \longrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}$
- $\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{Cl}^\circ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}^\circ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{HCl}$

- Comment provoque-t-on la réaction a) ?
- Indique un ordre possible des différentes phases de cette réaction et distinguer les différentes étapes.
- Ecris l'équation-bilan de la réaction.

Exercice 3

Dans un certain domaine de température et de pression, la décomposition de l'éthanal est une réaction simple :

$\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. Mais en général, elle constitue une réaction complexe que l'on peut interpréter par le mécanisme suivant :

- $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{CHO}^\circ$
- $\text{CH}_3^\circ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}^\circ + \text{CH}_4$
- $\text{CH}_3\text{CO}^\circ \longrightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{CO}$
- $\text{CHO}^\circ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}^\circ + \text{CO} + \text{H}_2$
- $\text{CH}_3^\circ + \text{CH}_3^\circ \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

- Explique ce qui distingue une réaction simple d'une réaction complexe.
- a) Quels sont les radicaux qui interviennent dans le mécanisme ci-dessus ?
b) Distingue les différentes phases du mécanisme réactionnel.
- L'étape (a) peut être de nature photochimique. Sachant que l'énergie nécessaire à cette étape est de $318\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, montre que cette réaction ne peut avoir lieu que si le flux lumineux irradiant l'éthanol contient des longueurs d'onde $\lambda \leq \lambda_{\text{max}}$, λ_{max} étant une valeur que l'on calculera.

On donne : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, Célérité de la lumière : $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Exercice 4

Réaction du dibromo sur l'heptane.

- Ecris l'équation bilan de la réaction de mono substitution.
- Combien de mono bromo heptane différentes peut-on obtenir ? Précise le nom et la formule de chacun d'eux.
- le mécanisme proposé est le suivant :
 - $\text{C}_7\text{H}_{15}^\circ + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br} + \text{Br}^\circ$
 - $\text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{Br}^\circ$
 - $\text{Br}^\circ + \text{Br}^\circ \longrightarrow \text{Br}_2$
 - $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Br}^\circ \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}^\circ + \text{HBr}$

Indique un ordre possible des différentes phases de cette réaction et distinguer les différentes étapes.

- Quelle est la longueur d'onde maximale des réactions à utiliser pour initier la réaction sachant que l'énergie de liaison de la molécule de dibrome est de 193KJ/mol .

Exercice 5

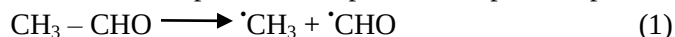
A// L'éthanal se décompose, en phase gazeuse, en donnant du méthane et du monoxyde de carbone CO.

Une expérience, faite à température et à volume constants, a donné les résultats :

temps (t)	0	20	40	60
[éthanal] mol/L	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

- 1) Ecris l'équation bilan de la réaction.
- 2) Détermine la concentration du monoxyde de carbone [CO], apparu aux différents instants du tableau ci-dessus.
A l'instant $t = 0$, le mélange réactionnel ne contient que de l'éthanal.
- 3) Trace la courbe de $[CO] = f(t)$.
- 4) Définis la vitesse instantanée de formation de CO à l'instant t. Détermine graphiquement sa valeur à l'instant initial.
- 5) Comment cette vitesse varie-t-elle au cours du temps ? Donne une explication simple de ce phénomène.

B// La réaction précédente a pu être interprétée à partir du mécanisme suivant :



- 1) quels sont les centres actifs qui interviennent dans le mécanisme ci-dessus ?
- 2) L'étape (1) peut être de nature photochimique. Sachant que l'énergie nécessaire à cette étape est de 318KJ/mol.
Calcule la longueur d'onde minimal λ qui doit être présente dans le flux lumineux irradiant l'éthanal.
- 3) La proportion d'éthane dans le mélange en fin de réaction est très faible. Justifier cette observation.

Exercice 6

La densité de vapeur par rapport à l'air d'un alcène A est $d \approx 1,93$. On considère la réaction d'addition du HBr sur cet alcène en phase gazeuse. L'équation bilan est représentée par : $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$. Le schéma réactionnel est le suivant : (le composé peroxyde $\text{R}' - \text{O} - \text{O} - \text{R}'$ étant ajouté en petite quantité dans le milieu réactionnel).

- a) $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}' \longrightarrow 2\text{R}'-\text{O}^\circ$
- b) $\text{R}'-\text{O}^\circ \longrightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$
- c) $\text{R}'-\text{O}^\circ + \text{HBr} \longrightarrow \text{R}'-\text{OH} + \text{Br}^\circ$
- d) $\text{Br}^\circ + \text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2 \longrightarrow \text{R} - \text{CH}^\circ - \text{CH}_2\text{Br}$
- e) $\text{R} - \text{CH}^\circ - \text{CH}_2\text{Br} + \text{HBr} \longrightarrow \text{Br}^\circ + \text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$
- f) $\text{Br}^\circ + \text{Br}^\circ \longrightarrow \text{Br}_2$

- 1) Précise quelles sont les phases d'initiation, de propagation et de rupture de la réaction.
- 2) Détermine la formule brute de l'alcène A ainsi que ses formules semi-développées.
 - a) Nomme ces isomères
 - b) Quel est le nom de A sachant que sa molécule est linéaire et donne par hydratation un corps B qui par action sur KMnO_4 en milieu acide donne un corps C qui agit sur le réactif de Tollens et la liqueur de Fehling.
Ecris l'équation bilan de la réaction d'oxydation de B. Quelle est la fonction chimique de C ?
- 3) On étudie la réaction d'estérification de B par l'acide éthanóïque CH_3COOH . Pour cela, dans 11 tubes on réalise à l'instant $t = 0$ un mélange contenant 0,05 mole de B et 0,05 mole d'acide et deux gouttes d'acide sulfurique concentré. On place immédiatement ces tubes dans un bain-marie maintenu à une température de 80°C . A diverses dates repérées, le contenu d'un tube est énergiquement refroidi dans un mélange (glace + chlorure de sodium) et on dose l'acide restant grâce à une solution de soude de concentration $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Ecris l'équation bilan de la réaction d'estérification
 - b) On obtient le tableau de mesures suivant :

t (min)	2	5	8	12	16	20	25	30	40	50	60
$V_B (\text{cm}^3)$	20	15,5	13	11,10	10,2	9,6	9,1	8,9	8,6	8,5	8,5

Détermine à chaque instant le nombre de moles d'acide n'ayant pas réagi ; en déduis le nombre de moles n_E d'ester formées.

- c) Trace le graphe $n_E = f(t)$. En déduire la vitesse de formation de l'ester entre les instants $t_1 = 20\text{min}$ et $t_2 = 25\text{min}$, puis la vitesse de formation de l'ester à la date t_1 . Échelle : 1cm pour 5 min et 2,5cm pour 10^{-2} mol