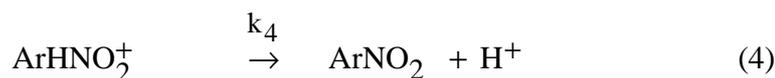
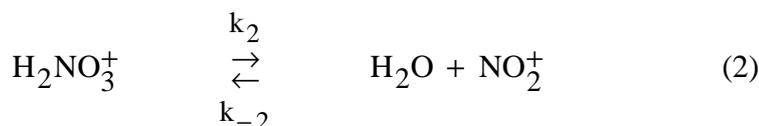
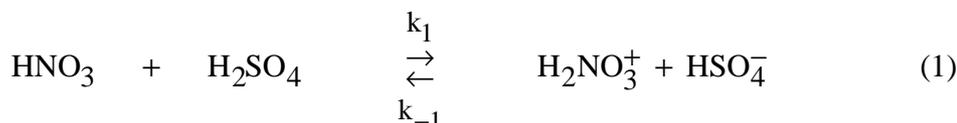


Exercice I-22 : Nitration du benzène

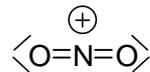
On étudie la cinétique de la réaction de nitration d'un composé aromatique. Le composé aromatique à nitrer sera désigné par ArH. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



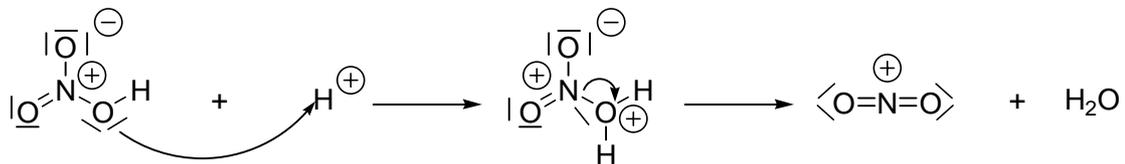
- 1- La réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un quasi-équilibre. Est-il possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à H_2NO_3^+ ? La réponse doit être justifiée.
- 2- Donner la structure de Lewis de l'intermédiaire NO_2^+ . Donner le mécanisme de sa formation .
- 3- La vitesse de disparition, en réacteur fermé, du dérivé ArH est définie par $v = -\frac{d[\text{ArH}]}{dt}$. En admettant qu'il soit possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+ , exprimer cette vitesse v en fonction des concentrations des produits stables et des constantes de vitesse.
- 4- Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif ?

Correction

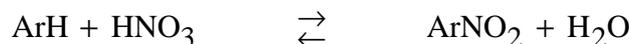
- Il est possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à H_2NO_3^+ si cette espèce se forme au cours d'étapes lentes et est consommée au cours d'étapes rapides, auquel cas, elle ne peut pas s'accumuler dans le milieu, sa concentration reste donc très faible devant celle des autres réactifs et produits et sa variation de concentration est quasi-nulle sauf au temps $t = 0$, où il y a formation de l'intermédiaire de réaction. Dans le cas présent, H_2NO_3^+ est formé au cours d'un équilibre rapide et consommé au cours du processus (2) inversable. Il n'est donc pas possible de lui appliquer l'A.E.Q.S..
- L'azote, N, a 5 électrons de valence, l'oxygène 6, soit au total $17 - 1$ électrons soit 8 doublets à répartir sur chacun des atomes de telle sorte qu'il vérifie la règle de l'octet (élément de la seconde période), écrire un maximum de liaison et faire apparaître un minimum de charges. Les charges doivent être en accord avec l'électronégativité, l'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, ce dernier ne porte pas de charge positive.



Le mécanisme de sa formation est le suivant :



- La vitesse de réaction, d'équation bilan :



s'exprime à partir :

$$\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = -v_3 = -k_3 \cdot [\text{ArH}] \cdot [\text{NO}_2^+];$$

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -v_1 + v_{-1};$$

$$\frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = v_4$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_2 - v_{-2}$$

Nitration du benzène

On admet qu'il est possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+ :

$$\frac{d[\text{NO}_2^+]}{dt} = v_2 - v_{-2} - v_3 \approx 0$$

$$\text{soit } k_2 \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+] - k_{-2} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{NO}_2^+] - k_3 \cdot [\text{ArH}] \cdot [\text{NO}_2^+] \approx 0$$

$$[\text{NO}_2^+] \approx \frac{k_2 \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+]}{k_{-2} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_3 \cdot [\text{ArH}]}$$

$$\text{soit } v \approx \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot [\text{H}_2\text{NO}_3^+] \cdot [\text{ArH}]}{k_{-2} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_3 \cdot [\text{ArH}]}$$

$$\text{et avec } K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_3^+] \cdot [\text{HSO}_4^-]}{[\text{HNO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

$$v \approx K_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \frac{[\text{HNO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{ArH}]}{(k_{-2} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_3 \cdot [\text{ArH}]) \cdot [\text{HSO}_4^-]}$$

4- Dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif :

$$v_3 \gg v_{-2}$$

$$\text{soit } k_3 \cdot [\text{ArH}] \gg k_{-2} \cdot [\text{H}_2\text{O}], \text{ d'où :}$$

$$v \approx K_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{HNO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{HSO}_4^-]}$$