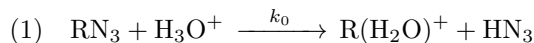


Devoir en temps libre n° 27

Mécanisme de l'hydrolyse d'un azoture d'alkyle

On considère la réaction d'équation-bilan (R est un groupe alkyle) :

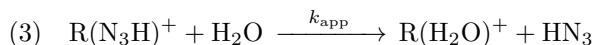
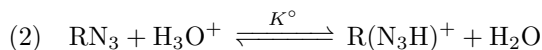


Menée dans l'eau, elle est expérimentalement du premier ordre initial par rapport à RN_3 , c'est-à-dire que la vitesse au début de la réaction est de la forme : $v = k_0 [\text{RN}_3]_0$, où $[\text{RN}_3]_0$ est la concentration introduite de RN_3 . Les valeurs expérimentales de k_0 en fonction du pH sont données dans le tableau ci-dessous :

pH	4	5	6	7
$10^5 k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	8,337	3,339	0,477	0,050

1. Pourquoi ces données montrent-elles que la réaction (1) n'est pas un acte élémentaire ?

Pour cette réaction, on propose le mécanisme suivant en deux étapes élémentaires dont la première est un équilibre rapidement établi de constante d'équilibre K° et la seconde a pour constante apparente de vitesse k_{app} :



2. Qu'entend-on par « constante apparente de vitesse » ?

3. Montrer que la vitesse de formation de $\text{R}(\text{H}_2\text{O})^+$ peut s'écrire sous la forme : $v = k_0 [\text{RN}_3]_0$, avec :

$$[\text{RN}_3]_0 = [\text{RN}_3] + [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+] \quad \text{et} \quad k_0 = \frac{K^\circ k_{\text{app}} [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

4. Calculer K° et k_{app} . En déduire le $\text{p}K_a$ du couple $\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+/\text{RN}_3$.

Corrigé du devoir en temps libre n° 27

éléments de correction

1. Si la réaction était un acte élémentaire, sa vitesse obéirait à la loi de Van't Hoff :

$$v = k [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{RN}_3] = k_0 [\text{RN}_3] \quad \text{avec } k_0 = k [\text{H}_3\text{O}^+]$$

autrement dit k_0 devrait évoluer proportionnellement à $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Calculons le rapport $k_0/[\text{H}_3\text{O}^+]$ pour la série de données :

pH	4	5	6	7
$[\text{H}_3\text{O}^+] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$k_0 (\text{s}^{-1})$	$8,337 \cdot 10^{-5}$	$3,339 \cdot 10^{-5}$	$0,477 \cdot 10^{-5}$	$0,050 \cdot 10^{-5}$
$k_0/[\text{H}_3\text{O}^+]$	0,8337	3,339	4,77	5

S'il y avait proportionnalité, on devrait avoir $k_0/[\text{H}_3\text{O}^+]$ constant, ce qui n'est pas. L'hypothèse d'un acte élémentaire est donc invalidée.

2. Une constante apparente de vitesse est le produit de la constante de vitesse et de termes incluant des concentrations d'espèces mises en jeu dans la réaction, et qui sont constants du fait des conditions expérimentales particulières de l'expérience. Dans le cas de l'acte élémentaire (3), qui est bimoléculaire, la loi de Van't Hoff s'écrit :

$$v_3 = k_3 [\text{H}_2\text{O}] \times [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+]$$

Or l'eau est le solvant de la réaction ; elle est en si large excès que sa consommation lors de l'étape (3) est totalement négligeable. En conséquence, le terme $[\text{H}_2\text{O}]$ reste constant au cours de la réaction, et on peut écrire : $v_2 = k_{\text{app}} [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+]$.

3. Le composé $\text{R}(\text{H}_2\text{O})^+$ étant formé dans l'étape (3), sa vitesse de formation est :

$$v = v_3 = k_{\text{app}} [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+]$$

Par ailleurs, (2) étant un équilibre établi rapidement, on peut supposer qu'à tout instant le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, soit :

$$K^\circ = \frac{[\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+]}{[\text{RN}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{RN}_3] = \frac{[\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{1}{K^\circ}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} [\text{RN}_3]_0 &= [\text{RN}_3] + [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+] = \frac{[\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+]}{K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+] = [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+] \times \left(1 + \frac{1}{K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \\ \Rightarrow [\text{R}(\text{N}_3\text{H})^+] &= [\text{RN}_3]_0 \times \frac{1}{1 + \frac{1}{K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]}} = [\text{RN}_3]_0 \times \frac{K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]} \end{aligned}$$

Il reste à reporter dans l'expression de la vitesse :

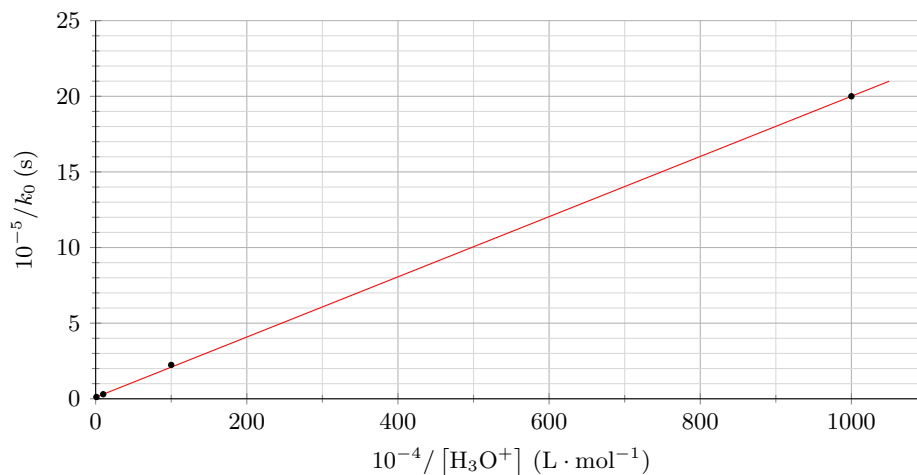
$$v = \underbrace{\frac{k_{\text{app}} K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + K^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]}}_{=k_0} \times [\text{RN}_3]_0$$

ce qui est bien l'expression proposée.

4. Il faut maintenant vérifier que les valeurs numériques sont en accord avec cette loi, et en tirer les deux grandeurs k_{app} et K° . Pour cela, linéarisons l'expression de k_0 en prenant son inverse :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_{\text{app}}} + \frac{1}{k_{\text{app}}K^\circ} \times \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

autrement dit, si le modèle est exact, $1/k_0$ varie de façon affine avec $1/[\text{H}_3\text{O}^+]$. C'est bien ce qui est observé, ce qui valide le modèle cinétique proposé.



Par une régression linéaire, on obtient :

- l'ordonnée à l'origine $1/k_{\text{app}} = 10225$, soit $k_{\text{app}} = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- la pente $1/k_{\text{app}}K^\circ = 0,199$, soit $K^\circ = 51382$.

La réaction est (2) est une réaction acidobasique, pour laquelle $K^\circ = 1/K_a$. On en déduit $K_a = 1/K^\circ = 1,95 \cdot 10^{-5}$ donc $\text{p}K_a = 4,7$.