

TD Chimie n°12 : Mécanismes réactionnels - Correction

Exercice 1 : Etude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

10. Loi de Biot : $\alpha = \Sigma [\alpha]_i \cdot \ell \cdot c_i$

α : pouvoir rotatoire en $^\circ$ $[\alpha]_i$: pouvoir rotatoire spécifique d'une espèce i en $^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.
 ℓ la largeur de la cuve en dm c_i la concentration en masse de l'espèce i en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

11.
$$v_{\text{disp,S}} = -\frac{d[S]}{dt}$$

12. La réaction se fait à pH constant donc la concentration $[H_3O^+]$ reste constante. Le solvant de la réaction est l'eau (oubli dans l'énoncé), sa concentration $[H_2O]$ reste donc aussi quasi-constante.

$$v = k[S]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [H_3O^+]^c \approx k' \cdot [S]^a \quad \text{avec} \quad k' = k \cdot [H_2O]^b \cdot [H_3O^+]^c$$

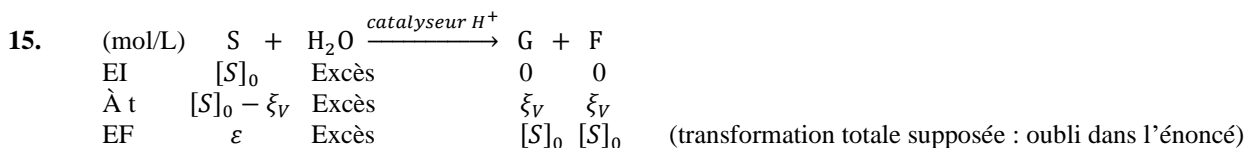
13.
$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k' \cdot [S]^1$$

$$\Rightarrow \int_{[S]_0}^{[S](t)} \frac{d[S]}{[S]} = \int_0^t -k' \cdot dt = -k' \cdot \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \ln[S] \Big|_{[S]_0}^{[S](t)} = \ln[S](t) - \ln[S]_0 = \ln \frac{[S](t)}{[S]_0} = -k't$$

$$\Rightarrow \underline{[S](t) = [S]_0 \times e^{-k't}}$$

14. A $t = 0$: $\alpha_0 = [\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S]_0$
 A t : $\alpha = [\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S](t) + [\alpha]_G \cdot \ell \cdot [G](t) + [\alpha]_F \cdot \ell \cdot [F](t)$
 A $t = +\infty$: $\alpha_\infty = [\alpha]_G \cdot \ell \cdot [G]_\infty + [\alpha]_F \cdot \ell \cdot [F]_\infty$ (transformation totale supposée : oubli dans l'énoncé)



A t : $[G](t) = [F](t) = [S]_0 - [S](t) \Rightarrow \alpha = [\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S](t) + ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot ([S]_0 - [S](t))$

A $t = +\infty$: $[G]_\infty = [F]_\infty = [S]_0 \Rightarrow \alpha_\infty = ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right) = \ln \left(\frac{[\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S]_t + ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot ([S]_0 - [S]_t) - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0}{[\alpha]_S \cdot \ell \cdot [S]_0 - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right) = \ln \left(\frac{([\alpha]_S - [\alpha]_G - [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_t}{([\alpha]_S - [\alpha]_G - [\alpha]_F) \cdot \ell \cdot [S]_0} \right) = \ln \left(\frac{[S]_t}{[S]_0} \right) = \underline{\underline{-k' \cdot t}}$$

16. Le tracé de $\ln \left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right)$ en fonction de t donne une droite ($r^2 = 0,99996$) ce qui valide l'ordre 1 par rapport au saccharose. L'opposé du coefficient directeur de la droite de régression donne : $\underline{\underline{k' = 0,011 \text{ min}^{-1}}}$.

17. $[S](t) = [S]_0 \cdot e^{-k' \cdot t} \Rightarrow t = \frac{\ln \left(\frac{[S]_0}{[S](t)} \right)}{k'}$ D'où : $t_{99\%} = t \left([S](t) = \frac{[S]_0}{100} \right) = \frac{\ln(100)}{k'}$

Or, à 25 °C (= 298 K) : $k' = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{298K}}}$
 à 20 °C (= 293 K) : $k'' = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{293K}}}$ $\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \\ \Rightarrow \end{array} \right\} \begin{array}{l} \frac{k''}{k'} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{293K}}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{298K}}}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_{293K}}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_{298K}}}} \\ \frac{k''}{k'} = e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_{293K}} - \frac{1}{T_{298K}} \right)} \end{array}$

D'où, 20 °C : $t_{99\%} = \frac{\ln(100)}{k''} = \frac{\ln(100)}{k' \times e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_{293K}} - \frac{1}{T_{298K}} \right)}} = \frac{\ln(100)}{0,011 \times e^{-\frac{120 \cdot 10^3}{8,314} \times \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{298} \right)}} = \underline{\underline{9,6 \cdot 10^2 \text{ min} \approx 16 \text{ h}}}$

18. Le saccharose se dégrade en 16 heures en présence d'eau à 25 °C. Donc, pour conserver ces qualités organoleptiques, il convient d'éviter la présence d'eau d'où une conservation dans un milieu sec. Par ailleurs, le rayonnement UV apportant l'énergie nécessaire pour franchir la barrière énergétique mettre à l'abri de la lumière empêche la réaction de se produire.

Exercice 2 : Hydrolyse du O-nitrophényl-galactoside (ONPG) par la β -galactosidase

5. $v_{f,G,iM} = \frac{d[G]}{dt} = k_2[EO]$

D'après la conservation de la matière : $[E]_0 = [E] + [EO] + [EM] + [EOM]$

(1) est un pré-équilibre rapide donc : $v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[E][O] = k_{-1}[EO] \Rightarrow [E] = \frac{k_{-1}[EO]}{k_1[O]}$

(3) est un pré-équilibre rapide donc : $v_3 = v_{-3} \Rightarrow k_3[M][O] = k_{-3}[EM] \Rightarrow [EM] = \frac{k_3[M][O]}{k_{-3}} = \frac{k_3 k_{-1}[EO][M]}{k_{-3} k_1[O]}$

(4) est un pré-équilibre rapide donc : $v_4 = v_{-4} \Rightarrow k_4[M][EO] = k_{-4}[EOM] \Rightarrow [EOM] = \frac{k_4[M][EO]}{k_{-4}}$

La relation traduisant la conservation de la matière donne alors :

$$[E]_0 = \frac{k_{-1}[EO]}{k_1[O]} + [EO] + \frac{k_3 k_{-1}[EO][M]}{k_{-3} k_1[O]} + \frac{k_4[M][EO]}{k_{-4}} = \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1[O]} + \frac{k_3 k_{-1}[M]}{k_{-3} k_1[O]} + \frac{k_4[M]}{k_{-4}} \right) [EO]$$

$$\Rightarrow v_{f,G,iM} = k_2[EO] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1[O]} + \frac{k_3 k_{-1}[M]}{k_{-3} k_1[O]} + \frac{k_4[M]}{k_{-4}}} = \frac{k_2[E]_0[O]}{[O] + \frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_3 k_{-1}[M]}{k_{-3} k_1} + \frac{k_4[M]}{k_{-4}}}$$

$$\Rightarrow v_{f,G,iM} = \frac{v_{max}[O]}{[O] \times \left(1 + \frac{1}{K_{iM}} [M] \right) + K_M \left(1 + \frac{1}{K_{iM}} [M] \right)} = \frac{\left(\frac{v_{max}}{1 + \frac{1}{K_{iM}} [M]} \right) [O]}{[O] + \left(\frac{K_M \left(1 + \frac{1}{K_{iM}} [M] \right)}{1 + \frac{1}{K_{iM}} [M]} \right)} = \frac{v_{max}^{app}[O]}{[O] + K_M[M]}$$

avec $v_{max} = k_2[E]_0$ et $v_{max}^{app} = \frac{v_{max}}{1 + \frac{[M]}{K_{iM}}}$

6. $v_{0,iM} = \frac{v_{max}^{app}[O]_0}{[O]_0 + K_M} \Rightarrow \frac{1}{v_{0,iM}} = \frac{[O]_0 + K_M}{v_{max}^{app}[O]_0} = \frac{1}{v_{max}^{app}} + \frac{K_M}{v_{max}^{app}} \frac{1}{[O]_0}$

7. $v_{0,iT} = \frac{v_{max}[O]_0}{[O]_0 + K_M \left(1 + \frac{[T]_0}{K_{iT}} \right)} \Rightarrow \frac{1}{v_{0,iT}} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M \left(1 + \frac{[T]_0}{K_{iT}} \right)}{v_{max}} \frac{1}{[O]_0}$

8. Les 3 représentations à tracer sont :

a) $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[O]_0}$

On en déduit (à partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue) : $v_{max} = 7,76 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_M = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) $\frac{1}{v_{0,iT}}$ en fonction de $\frac{1}{[O]_0}$

On en déduit (à partir du coefficient directeur de la droite obtenue) : $K_{iT} = 286 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) $\frac{1}{v_{0,iM}}$ en fonction de $\frac{1}{[O]_0}$

On en déduit (à partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue) : $v_{max}^{app} = 3,85 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_{iM} = 2,56 \times 10^5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On remarque que $v_{max}^{app} < v_{max}$, ce qui est attendu puisque le maltose est un inhibiteur

9. $K_{iM} \gg K_{iT} > K_M \Rightarrow \frac{1}{K_{iM}} \ll \frac{1}{K_{iT}} < \frac{1}{K_M}$: le substrat a la plus grande affinité pour l'enzyme ; le maltose est l'espèce qui a le moins d'affinité pour l'enzyme.

Exercice 3 : Décomposition thermique du DMSO

1. La vitesse initiale d'une réaction se calcule en déterminant la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe

$$[\text{DMSO}] = f(t), \text{ à } t = 0. \text{ En effet, } v_0 = -\left(\frac{d[\text{DMSO}]}{dt}\right)_{t=0}.$$

2. On utilise la méthode différentielle.

$$v_0 = k \cdot [\text{DMSO}]_0^p \Rightarrow \ln(v_0) = p \cdot \ln([\text{DMSO}]_0) + \ln(k)$$

On trace $\ln(v_0) = f(\ln([\text{DMSO}]_0))$.

Cette courbe est une droite de coefficient directeur p et l'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

Script :

Ligne 10 : $X = np.\log(\text{DMSO}_0)$

Ligne 11 : $Y = np.\log(v_0)$

Ligne 14 : $p = np.\text{polyfit}(X, Y, 1)$

Ligne 18 : $\text{plt.plot}(X, p[0]*X + p[1])$

3. On trace la courbe ci-dessus puis on effectue une régression linéaire à la calculatrice. La modélisation par une droite est excellente car les points sont visuellement alignés.

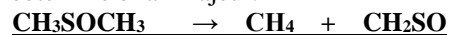
Le coefficient directeur donne $p = 1$.

L'ordonnée à l'origine donne $k = 9,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4. **(1) initiation ; (2) et (3) : propagation ou maillon de la chaîne ; (4) : terminaison ou rupture**

Il s'agit d'un mécanisme en **chaîne** car CH_3° est créée, détruite et régénérée.

5. On somme les étapes de propagation pour obtenir le bilan majeur.



6. AEQS (IR formé par une étape difficile et consommé par une étape facile)

$$- \text{CH}_3^\circ : v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \approx 0 \quad (1)$$

$$- \text{CH}_2\text{SOCH}_3^\circ : v_2 - v_3 - v_4 \approx 0 \quad (2)$$

En sommant (1) et (2) membre à membre, on obtient : $v_1 = 2v_4$

$$[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4[\bullet\text{CH}_3]} \quad (3)$$

7. On exprime la vitesse globale en choisissant **l'espèce du bilan majeur qui intervient le moins dans le mécanisme** : CH_4 par exemple.

$$v = \left(\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}\right) = k_2[\text{CH}_3^\circ] \cdot [\text{DMSO}]$$

En négligeant la vitesse de terminaison devant celles des étapes de propagation, (2) devient : $k_2[\text{CH}_3^\circ] \cdot [\text{DMSO}] = k_3[\text{CH}_2\text{SOCH}_3^\circ]$ (2')

de (2') et (3), il vient : $[\text{CH}_3^\circ]^2 = k_1 k_3 / 2k_2 k_4$

Soit
$$v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}} \cdot [\text{DMSO}]$$

8. La réaction admet un ordre égal à 1 **en accord avec l'étude expérimentale**, au moins pour l'ordre initial (pas possible de conclure pour l'ordre courant).

$$9. k_{\text{globale}} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}} \Rightarrow \ln k_{\text{globale}} = \frac{1}{2} (\ln k_1 + \ln k_2 + \ln k_3 - \ln k_4 - \ln 2)$$

$$\frac{d \ln k_{\text{globale}}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln k_1}{dt} + \frac{d \ln k_2}{dt} + \frac{d \ln k_3}{dt} - \frac{d \ln k_4}{dt} - 0 \right) \Leftrightarrow$$

$$E_a = \frac{1}{2} (E_{a_1} + E_{a_2} + E_{a_3} - E_{a_4})$$

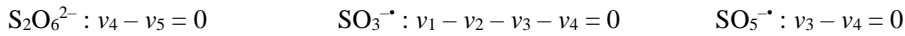
10. Il s'agit de la méthode d'Euler où la dérivée est approximée par son taux d'accroissement.

Comme l'étape 2 est supposée difficile : $v_{\text{disp(DMSO)}} = v_1 = -\frac{d[\text{DMSO}]}{dt} = k_1[\text{DMSO}]$

Script : Ligne 22 : $\text{DMSO.append}(\text{DMSO}[-1] - h*k1*\text{DMSO}[-1])$

Exercice 4 : Gouttes de pluie

1. $SO_5^{\bullet-}$ est difficilement formé par l'acte (3) et facilement consommé par l'acte 4 ($k_4 \gg k_3$). Ainsi on peut appliquer l'AEQS à l'intermédiaire $SO_5^{\bullet-}$.
2. La vitesse volumique de la réaction vaut $v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = v_5$. En appliquant l'AEQS aux différents intermédiaires :



On a donc $v_3 = v_4 = v_5$. Alors $v = v_3 = k_3[SO_3^{\bullet-}] \cdot [O_2]$. Il faut donc exprimer $[SO_3^{\bullet-}]$ en fonction des réactifs ou produits de la réaction. Grâce à l'AEQS sur $SO_5^{\bullet-}$, on peut isoler $[SO_3^{\bullet-}]$:

$$[SO_3^{\bullet-}] = \frac{k_1[HSO_3^-][Fe^{3+}]}{k_2[H^+][Fe^{2+}] + 2k_3[O_2]}$$

Enfin on peut exprimer la vitesse de réaction v : $v = \frac{k_1 k_3 [HSO_3^-][Fe^{3+}][O_2]}{k_2[H^+][Fe^{2+}] + 2k_3[O_2]}$

3. Si on néglige la concentration en Fe^{2+} par rapport à celle de O_2 alors le terme $k_2[H^+][Fe^{2+}]$ devient négligeable devant le terme $2k_3[O_2]$. La vitesse s'exprime donc ainsi : $v = \frac{k_1}{2} [HSO_3^-][Fe^{3+}]$
Cette expression est en effet indépendante de la concentration en dioxygène.

Exercice 5 : Réduction du fer (III) par la Vitamine C

1. Intermédiaires réactionnels : $HAsc^-$, $HAsc^\bullet$, Asc'^-

Mécanisme en chaîne : chaque intermédiaire réactionnel est formé par un acte élémentaire et consommé dans un acte élémentaire ultérieur sans être régénéré.

2. L'équilibre 1 (étapes 1 et -1) est rapidement établi :

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[H_2Asc]_{eq} = k_{-1}[H^+]_{eq}[HAsc^-]_{eq} \Rightarrow \frac{[H^+]_{eq}[HAsc^-]_{eq}}{[H_2Asc]_{eq}C^0} = K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

3. AEQS applicable à un IR difficilement formé et facilement consommé. On ne peut pas appliquer l'AEQS à $HAsc^-$, car celui-ci est facilement formé (étape 1 rapide).

4. $v = \frac{d[Asc]}{dt} = v_4$

AEQS :

$$\frac{d[Asc^{\bullet-}]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \approx 0$$

$$\frac{d[HAsc^\bullet]}{dt} = v_2 + v_{-3} - v_3 \approx 0$$

d'où $v_2 = v_4$

$$\text{On obtient } v = v_2 = k_2 \cdot [[FeL_6]^{3+}] \cdot [HAsc^-] = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [[FeL_6]^{3+}] \cdot [H_2Asc]}{[H^+] \cdot k_{-1}}$$

Cette réaction n'admet pas d'ordre car l'ion H^+ , produit de la réaction, intervient dans l'expression de la vitesse.

5. $v = k \cdot [[FeL_6]^{3+}] \cdot [H_2Asc]$ si on se place en milieu tamponné, ainsi $[H^+]$ sera constante. On pose la constante de vitesse $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}[H^+]} = \frac{k_2 K_1}{[H^+]}$.

La cinétique sera alors d'ordre 2 et la constante de vitesse k sera en $L \cdot mol^{-1} \cdot temps^{-1}$ ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ dans le SI)

6. D'après la loi d'Arrhénius, on obtient : $k_2 = A \cdot e^{-\frac{Ea_2}{RT}}$ d'où $\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea_2}{RT}$. La figure 3 montre l'évolution

de $\ln k_2 = f(1/T)$. La pente de cette droite vaut $-\frac{Ea_2}{R} = -2400 \text{ K}$, d'où $Ea_2 = 2400 \times 8 = 19,2 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$. Cette énergie

d'activation est raisonnablement élevée, permettant à la réduction du fer(II) de se dérouler dans une durée assez courte à température ordinaire.

Exercice 6 : Couplage de Suzuki

1. Catalyseur : PdL₂. Précurseur du catalyseur : Pd(OAc)₂



2. (a) PdL₂ + Ar-Br = PdL₂ArBr
 (b) PdL₂ArBr + NaOH = PdL₂Ar(OH) + NaBr
 (c) PdL₂Ar(OH) + R-B(OH)₂ = PdL₂RAr + B(OH)₃
 (d) PdL₂RAr = PdL₂ + Ar-R

3. PdL₂ NO(Pd) = 0
 PdL₂ArBr NO(Pd) = +II
 PdL₂Ar(OH) NO(Pd) = +II
 PdL₂RAr NO(Pd) = +II

(a) : addition oxydante (d) : élimination réductrice

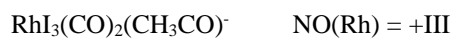
4. Ar-Br + NaOH + R-B(OH)₂ = Ar-R + NaBr + B(OH)₃

Exercice 7 : Cycles catalytiques couplés

1. CH₃OH + CO = CH₃CO₂H

2. Catalyseurs : HI et RhI₂(CO)₂⁻

3. RhI₂(CO)₂⁻ NO(Rh) = +I



4. (a) : addition oxydante (c) : élimination réductrice

Exercice 8 : Etude de la synthèse du 3-sulfolène

1. Produit cinétique obtenu à la plus basse température : **C**

Produit cinétique obtenu à la plus haute température : **B**

2. Losange : A = réactif : concentration ↘

Carré : B = produit cinétique : produit aux temps courts

Triangle : C = produit thermodynamique : produit aux temps longs