

Correction de l'activité S2PC.3 : Mécanismes réactionnels en chimie organique

activité S2PC3.1 Cinétique et mécanisme

1°) $v = k [\text{propanone}]^p [\text{Br}_2]^q$ avec p et q les ordres partiels

2°) En appliquant la loi de Van't Hoff, $v = v_a = k [\text{propanone}] [\text{H}^+] = -\frac{d[\text{propanone}]}{dt}$

=> ordre partiel 1 pour la propanone et 0 pour Br_2 et H^+ est bien un catalyseur, car son ordre partiel vaut 1. De plus l'ordre global de la réaction vaut 2.

3°) La concentration en H^+ est cste => $v = k' [\text{propanone}] => k' = \frac{v}{[\text{propanone}]} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

activité S2PC3.2 Cinétiques d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

1°) C'est un mécanisme par stade de type $\text{S}_{\text{N}}1$ où la dernière étape est un équilibre acido-basique rapide.

2°) On applique l'AEQS à l'IR carbocation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ noté R^+ :

AEQS à R^+ : $r_1 = r_2 + r_{-1} \Leftrightarrow k_1 [\text{RCl}] = k_2 [\text{R}^+] + k_{-1} [\text{Cl}^-] [\text{R}^+] = (k_2 + k_{-1} [\text{Cl}^-]) [\text{R}^+]$

=> $[\text{R}^+] = \frac{k_1 [\text{RCl}]}{k_2 + k_{-1} [\text{Cl}^-]}$ en supposant l'eau en large excès (solvant)

et $v = -\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = r_1 - r_{-1} = r_2 = k_2 [\text{R}^+] = \frac{k_1 k_2 [\text{RCl}]}{k_2 + k_{-1} [\text{Cl}^-]}$

si $r_2 \gg r_{-1} \Leftrightarrow k_2 \gg k_{-1} [\text{Cl}^-] \Rightarrow k_2 + k_{-1} [\text{Cl}^-] = k_2 \Rightarrow v = r_1 = k_1 [\text{RCl}]$ ordre 1

3°) En appliquant l'AECD à l'étape (1) : $v = r_1 = k_1 [\text{RCl}]$

activité S2PC3.3 Mécanisme de substitution nucléophile

1°) $v_f(\text{R}^+) = +\frac{d[\text{R}^+]}{dt} = r_1 - r_2 - r_3$ et $v_d(\text{RCl}) = -\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = r_1 - r_2$

2°) $v_f(\text{R}^+) = +\frac{d[\text{R}^+]}{dt} = 0$ et $r_1 - r_2 = r_3 \Rightarrow v_d(\text{RCl}) = r_3 = k_3 [\text{R}^+]$ et $[\text{R}^+] = \frac{k_1 [\text{RCl}]}{k_2 [\text{Cl}^-] + k_3}$

=> $v_d(\text{RCl}) = r_3 = \frac{k_1 k_3 [\text{RCl}]}{k_2 [\text{Cl}^-] + k_3}$

3°) Si $[\text{Cl}^-]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse initiale vaut $v_0 = k_1 [\text{RCl}]_0$

Si $[\text{Cl}^-]_0 = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse initiale vaut $v'_0 = \frac{v_0}{2} = \frac{k_1 k_3 [\text{RCl}]_0}{5 \times k_2 + k_3} = \frac{k_3 v_0}{5 \times k_2 + k_3}$

=> $\frac{1}{2} = \frac{k_3}{5 \times k_2 + k_3} \Leftrightarrow 5 \times k_2 + k_3 = 2 \times k_3 \Leftrightarrow 5 \times k_2 = k_3 \Leftrightarrow \frac{k_2}{k_3} = 0,2$

4°) S'il n'y a pas d'ions chlorure initialement, la réaction est d'ordre 1 tant que $k_3 \gg k_2 [\text{Cl}^-]$

Il faut donc faire une régression linéaire de $\ln[\text{RCl}]$ en fonction du temps.

On trouve que les points sont alignés

et $k_1 = -\text{pente} = 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

t (s)	c (mol/L)	ln c
0	0,500	-0,693
50	0,498	-0,697
270	0,490	-0,713
600	0,480	-0,734
1200	0,463	-0,770
2000	0,440	-0,821

pente	-2,97E-05	-6,33E-05
y0	0,50	-0,695

activité S2PC3.4 Pyrolyse du méthane

1°) Il s'agit d'un mécanisme en chaîne linéaire, car les étapes (2) et (3) se produisent indépendamment des autres et que l'intermédiaire $\bullet\text{CH}_3$ est reformé dans l'étape (3) après avoir disparu dans l'étape (2).

Le maillon efficace est la succession des étapes (2) et (3).

L'équation de la réaction globale est la somme des étapes (2) et (3), soit $2 \text{ CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$.

2°) $\text{H}\bullet$ et $\bullet\text{CH}_3$ sont des intermédiaires, car ils n'apparaissent pas dans l'équation de réaction globale et qu'ils ne sont pas présents au départ.

Si on applique l'hypothèse de l'AEQS à $\text{H}\bullet$ et $\bullet\text{CH}_3$, on peut écrire : $v_f(\text{IR}) = v_d(\text{IR})$

AEQS à $\bullet\text{CH}_3$: $r_1 + r_3 = r_2 + r_4$ et AEQS à $\text{H}\bullet$: $r_1 + r_2 = r_3 + r_4$

Soit après simplification : $r_1 = r_4$ et $r_3 = r_2$

3°) $r_1 = k_1 [\text{CH}_4]$; $r_2 = k_2 [\bullet\text{CH}_3] [\text{CH}_4]$; $r_3 = k_3 [\text{H}\bullet] [\text{CH}_4]$; $r_4 = k_4 [\text{H}\bullet] [\bullet\text{CH}_3] [\text{M}]$;

$r_3 = r_2 \Leftrightarrow k_3 [\text{H}\bullet] [\text{CH}_4] = k_2 [\bullet\text{CH}_3] [\text{CH}_4] \Leftrightarrow k_3 [\text{H}\bullet] = k_2 [\bullet\text{CH}_3]$

$r_1 = r_4 \Leftrightarrow k_1 [\text{CH}_4] = k_4 [\text{H}\bullet] [\bullet\text{CH}_3] [\text{M}] \Leftrightarrow k_1 [\text{CH}_4] = \frac{k_4 \cdot k_3}{k_2} [\text{H}\bullet]^2 [\text{M}]$

$\Leftrightarrow [\text{H}\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} \cdot \sqrt{\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{M}]}}$ et $[\bullet\text{CH}_3] = \frac{k_3}{k_2} [\text{H}\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} \cdot \sqrt{\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{M}]}}$

4°) $v_d(\text{CH}_4) = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 - r_4 = 2 r_3$

Or $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = r_3 = k_3 [\text{H}\bullet] [\text{CH}_4] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} \cdot \sqrt{\frac{[\text{CH}_4]^3}{[\text{M}]}}$

5°) Si $[\text{CH}_4] = [\text{M}]$, $v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} \cdot [\text{CH}_4]$ donc ordre 1 et $k = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}$

activité S2PC3.5 Étude cinétique d'une réaction catalysée

1°) Les deux mécanismes réactionnels compétitifs doivent être en compte simultanément.

Dans ces conditions, la vitesse de formation de B s'écrit : $v = \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2 [\text{IR}] + k_3 [\text{IR}] [\text{HP}]$

On applique l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel IR :

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} = 0 = k_1[\text{A}][\text{Pip}] - k_{-1}[\text{IR}] - k_2[\text{IR}] - k_3[\text{IR}][\text{HP}]$$

On en déduit : $[\text{IR}] = \frac{k_1[\text{A}][\text{Pip}]}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{HP}]}$ et $v = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{HP}])([\text{A}][\text{Pip}])}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{HP}]}$

La vitesse peut s'exprimer sous la forme : $v = k_{\text{app}}[\text{A}][\text{Pip}]$ en posant : $k_{\text{app}} = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{HP}])}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{HP}]}$

2°) D'après l'expression obtenue précédemment, on peut envisager deux cas limites.

– Si $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]} \ll 1$ $k_{\text{app}} \approx k_1$ et $v = k_1[\text{A}][\text{Pip}]$

Dans ce cas, la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration en catalyseur HP, qui ne joue donc pas de rôle dans la transformation. D'après l'expression de v , on constate que dans ce cas l'acte élémentaire (1) constitue l'étape cinétiquement déterminante et limite la vitesse globale. L'action de HP n'est donc pas observable, il n'est pas efficace.

– Si $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]} \gg 1$ $k_{\text{app}} = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{HP}])}{k_{-1}}$ et $v = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{HP}])([\text{A}][\text{Pip}])}{k_{-1}}$

Dans ce cas, la vitesse de la réaction est une fonction croissante de la concentration en catalyseur HP. Le catalyseur est efficace. Dans ce cas, c'est la disparition de IR par les étapes (2) et (3) qui est cinétiquement déterminante.

3°) Pour pouvoir exploiter le graphe $k_{\text{app}} = f([\text{HP}])$, il faut se placer dans les conditions précédentes, telles que $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]} \gg 1$. On a alors $k_{\text{app}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} + \frac{k_1 k_3}{k_{-1}}[\text{HP}]$ fonction affine de [HP]. La courbe $k_{\text{app}} = f([\text{HP}])$ est une droite de pente $\frac{k_1 k_3}{k_{-1}}$ et d'ordonnée à l'origine $y_0 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$.

Le rapport $\frac{\text{pente}}{y_0}$ est égal à $\frac{k_3}{k_2}$. Sa valeur nous permet de quantifier la contribution de l'étape (3) par rapport à l'étape (2) à la disparition de IR, donc la contribution du mécanisme (b) – qui met en jeu le catalyseur HP – à la transformation globale. Elle traduit donc l'efficacité du catalyseur HP dans la conversion de A en B.

activité S2PC3.6 Catalyse enzymatique

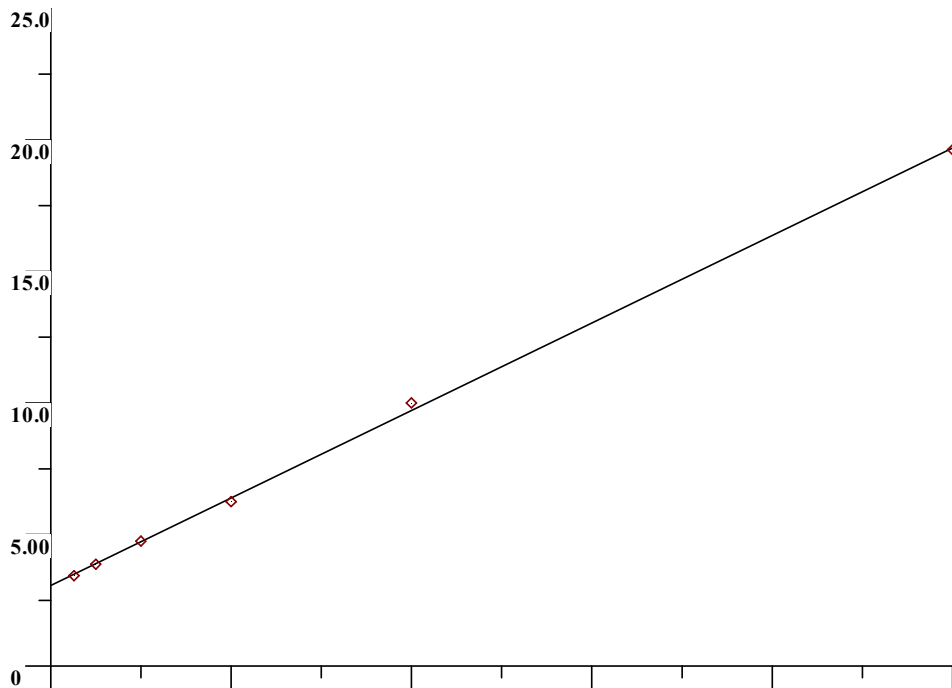
1°) Il faut utiliser la représentation de Lineweaver-Burk : $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[\text{S}]}\right)$; en effet la relation

proposée se transforme en : $\frac{1}{v} = \frac{1}{k_{\text{cat}} E_0} \left(1 + \frac{K_M}{[\text{S}]}\right)$

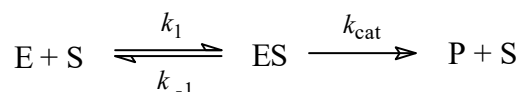
Les résultats sont sur le graphe de la page suivante.

La régression linéaire donne : $\frac{1}{v} = 3,07 + \frac{33,2 \cdot 10^3}{[\text{S}]}$

La relation est bien vérifiée, la cinétique est de type Michaelis.



2°) Rappelons le schéma cinétique d'une cinétique de ce type :



E_0 représente la concentration totale de l'enzyme, somme des concentrations de la forme libre E et de la forme complexe enzyme-substrat ES.

K_M , constante de Michaelis, est définie par : $K_M = \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_1}$

La constante de Michaelis est obtenue sur la courbe par l'inverse de l'abscisse du point d'intersection de la droite de régression avec l'axe des abscisses. En effet : $\frac{1}{v} = 0 \Leftrightarrow [S] = -K_M$

On obtient numériquement : $K_M = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $v_M = k_{cat} E_0 = 0,326 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3°) Dans un premier temps (faibles concentrations en enzyme), la vitesse initiale de la réaction est proportionnelle à la concentration en enzyme. On est donc sous un régime où c'est la réaction enzymatique qui impose la vitesse du processus, la vitesse de formation de l'ester arsénique est grande devant la vitesse de la réaction enzymatique (en régime de type Michaelis, la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration totale en enzyme, pour des concentrations en substrat fixées, cf 1°).

Dans un second temps (fortes concentrations en enzyme), la vitesse du processus est constante, imposée par l'étape la plus lente, donc la formation de l'ester (indépendante de la concentration en enzyme).

L'étape la plus lente dans la formation de l'ester arsénique doit être l'addition nucléophile de l'alcool sur l'arsenic, donc la vitesse de la réaction est de la forme : $r_0 = k_0 C_0(\text{DHA}) C_0(\text{As})$

Dans cette expression, $C_0(X)$ désigne la concentration initiale de l'espèce X (dihydroxyacétone — DHA — et arséniate — As).

Avec $r_0 = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, on trouve $k_0 = 0,67 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$