

Définitions S2PC.2

Extrait programme officiel PCSI

3 Transformations de la matière : évolution d'un système et mécanisme réactionnel

Modélisation microscopique d'une transformation chimique

Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.

Modélisation d'une transformation par un mécanisme constitué par plusieurs actes élémentaires successifs ; étape cinétiquement déterminante, approximation de l'état quasi-stationnaire, équilibre rapidement établi, loi de vitesse associée.

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique.

Catalyse

Catalyse d'une transformation, intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel, sélectivité.

Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat.

- Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.

- Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.

- Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.

- Reconnaître les paramètres qui favorisent la formation d'un produit dans le cas de deux réactions compétitives.

- Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel ou sur un profil énergétique.

- Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un catalyseur.

- Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.

- Identifier, à partir d'informations structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.

Définitions

Équilibre rapide : on a un équilibre rapide lorsque la réaction directe et inverse sont plus faciles que les autres étapes élémentaires d'un mécanisme.

Étape limitante : c'est la réaction élémentaire supposée la plus lente/difficile (constante de vitesse la plus faible) d'un mécanisme réactionnel.

Catalyse homogène : le catalyseur, les réactifs et les produits appartiennent à la même phase. La concentration du catalyseur apparaît dans la loi de vitesse de la réaction catalysée.

Catalyse hétérogène : le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits. Souvent le catalyseur sera solide et sa « concentration » n'apparaît pas dans la loi de vitesse de la réaction catalysée.

Site actif d'un enzyme : un enzyme est une macro-protéine de très grande taille, on appelle site actif la région particulière dont l'arrangement spatial et les fonctions chimiques permettent à l'enzyme de fixer spécifiquement le substrat et de catalyser la réaction.

Capacités numériques

- Établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.
- Établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

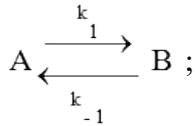
Capacités exigibles

- Savoir définir un équilibre rapide.
- Savoir appliquer l'AEQS à un IR instable.
- Savoir appliquer l'AECD à une étape limitante.
- Savoir modéliser la cinétique enzymatique de Michaelis-Menten.

Cours S2PC.2 : Étude cinétique de mécanismes réactionnels, catalyse

Réactions élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système

- Résolution cinétique pour des réactions opposées d'ordre 1 :



Exemple :



Réaction directe : $r_1 = k_1 [A]$

Réaction inverse : $r_{-1} = k_{-1} [B]$

- Vitesse volumique : $v = \frac{d\xi_V}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$ et $v = r_1 - r_{-1} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$

Bilan molaire :	A	=	B	
à t = 0	a		0	(concentration en mol.L ⁻¹)
à t	a - ξ _V		ξ _V	(concentration en mol.L ⁻¹)
à t _{équilibre}	a - (ξ _V) _{eq}		(ξ _V) _{eq}	(concentration en mol.L ⁻¹)

- À l'équilibre, la composition du mélange réactionnel ne varie plus en fonction du temps :

$$v = 0 = \frac{d\xi_V}{dt} \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = 0 = \frac{d[B]}{dt}$$

$$v = 0 = k_1 [A]_{eq} - k_{-1} [B]_{eq} \Leftrightarrow \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 = K^\circ = \text{cste. d'équilibre}$$

$$\text{avec } [A]_{eq} = a - (\xi_V)_{eq} \text{ et } [B]_{eq} = (\xi_V)_{eq} \Rightarrow k_1 (a - (\xi_V)_{eq}) = k_{-1} (\xi_V)_{eq} \quad (\xi_V)_{eq} = \frac{k_1 \times a}{k_1 + k_{-1}}$$

$$v = \frac{d\xi_V}{dt} = k_1 (a - \xi_V) - k_{-1} \xi_V = k_1 a - (k_1 + k_{-1}) \xi_V$$

- Équation cinétique : $\Rightarrow \frac{d\xi_V}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1 a}{k_1 + k_{-1}} - \xi_V \right) = (k_1 + k_{-1}) ((\xi_V)_{eq} - \xi_V)$
 $\Rightarrow \frac{d\xi_V}{((\xi_V)_{eq} - \xi_V)} = (k_1 + k_{-1}) dt$

que l'on peut intégrer entre (t = 0, ξ_V = 0) et (t, ξ_V) :

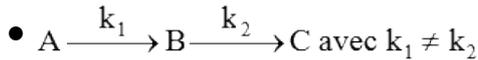
$$\Rightarrow \ln \left(\frac{(\xi_V)_{eq}}{((\xi_V)_{eq} - \xi_V)} \right) = (k_1 + k_{-1}) t = \ln \left(\frac{[A]_0 - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} \right) = \ln \left(\frac{[B]_{eq} - [B]_0}{[B]_{eq} - [B]} \right)$$

- Dans le cas général : $\alpha A + \beta B \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \gamma C + \delta D$, l'écriture de l'équation cinétique est toujours possible, mais son intégration peut poser des problèmes. Par contre, on peut contourner la difficulté mathématique par une résolution numérique avec Python.

Si les réactions sont élémentaires, on retrouve néanmoins la relation de Guldberg-Waage :

$$\frac{[C]_{eq}^\gamma \cdot [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha \cdot [B]_{eq}^\beta} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \quad ; \text{ avec } K_1 = K^\circ = \text{constante d'équilibre.}$$

Réactions successives d'ordre 1



• Vitesses de disparition de A et de formation de B et C :

$$v_d(A) = -\frac{d[A]}{dt} = r_1 = k_1[A] \quad (a)$$

$$v_f(B) = \frac{d[B]}{dt} = r_1 - r_2 = k_1[A] - k_2[B] \quad (b)$$

$$v_f(C) = \frac{d[C]}{dt} = r_2 = k_2[B] \quad (c)$$

• La conservation de la matière s'écrit :

$$a = [A] + [B] + [C] \quad (d)$$

• Résolution de l'équation différentielle (a) :

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) = a \exp(-k_1 t) \quad (\text{ordre 1})$$

• Résolution de l'équation différentielle (b) :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1 a \exp(-k_1 t)$$

Solution de la forme : $[B] = [B_1] + [B_2]$ avec $[B_1]$ solution générale et $[B_2]$ solution particulière ;

$$[B_1] = \lambda \exp(-k_2 t) \quad (\text{équation sans second membre})$$

$$[B_2] = \mu \exp(-k_1 t) \quad (\text{équation complète})$$

On détermine μ en remplaçant $[B_2]$ dans (b), soit :

$$-\mu k_1 \exp(-k_1 t) + \mu k_2 \exp(-k_1 t) = a k_1 \exp(-k_1 t) \Rightarrow \mu = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}$$

On détermine λ à partir des conditions initiales :

$$\text{à } t = 0 \quad [B]_0 = 0 = \lambda + \mu \Rightarrow \lambda = -\mu \text{ soit : } [B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left(\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right)$$

• Quant à $[C]$, on utilise la conservation de la matière (d) :

$$[C] = a \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t) \right) \right]$$

- Calcul de t_M pour lequel $[B] = [B]_M$ est maximum :

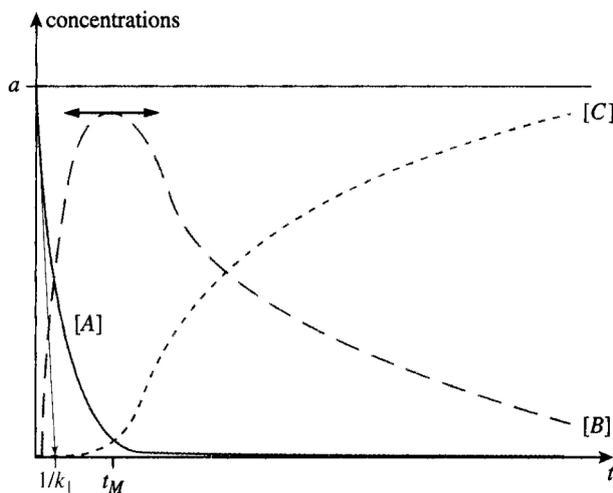
$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left[-k_1 \exp(-k_1 t) + k_2 \exp(-k_2 t) \right]$$

$$\Rightarrow t_M = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}$$

$$(b) \Rightarrow [B]_M = \frac{k_1}{k_2} [A]_{t=t_M} = \frac{k_1}{k_2} a \exp(-k_1 t_M)$$

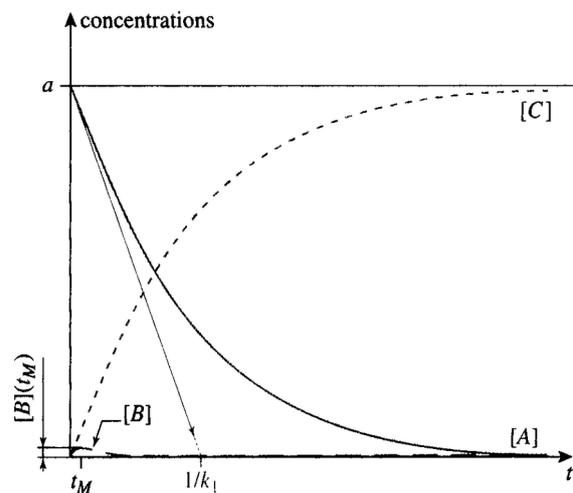
- On peut substituer à cette démarche mathématique par une approche reposant sur une résolution numérique en utilisant python.
- Représentation graphique en fonction des constantes de vitesses relatives des 2 étapes :

$k_1 \gg k_2$ (IR B est stable)



Pour $k_1 \gg k_2$, la courbe $[C](t)$ est, pour $t > t_M$, pratiquement confondue avec la courbe d'équation $a(1 - \exp(-k_2 \cdot t))$.

$k_2 \gg k_1$ (IR B est instable)



Pour $k_2 \gg k_1$, la courbe $[C](t)$ est, pour $t > t_M$, pratiquement confondue avec la courbe d'équation $a(1 - \exp(-k_1 \cdot t))$.
Le diagramme a été tracé avec $k_2/k_1 = 100$; alors $t_M \approx 1/(21 \cdot k_1)$ et $[B](t_M) < a/100$.

Dans les deux cas $[B]$ passe par un maximum, mais avec des valeurs très différentes :

- $k_1 \gg k_2$: la réaction (1) ($A \rightarrow B$) se produit majoritairement au début puis à la disparition de A la réaction (2) ($B \rightarrow C$) l'emporte $\Rightarrow [B]_{\max} \approx a$. La cinétique suit deux lois de vitesses différentes avant et après t_M .

Pour la formation de C, à partir de t_M , on peut dire que : $v_f(C) = r_2$ (**étape limitante**) = $k_2 [B]$.

- $k_2 \gg k_1$: tout se passe comme si on avait la seule réaction globale ($A \rightarrow C$).

B est alors un IR instable.

$\Rightarrow [B]_{\max} \ll a$. On peut dire que : $v = v_f(C) = r_1$ (**étape limitante**) = $k_1 [A]$.

Étape limitante

Si dans un mécanisme réactionnel constitué de réactions successives, une étape directe est plus lente, elle impose sa vitesse ; on dit que c'est l'étape limitante (ou cinétiquement déterminante).

La réaction directe la plus lente est généralement celle qui possède la plus grande énergie d'activation dans la représentation d'un profil énergétique.

Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD)

On utilise la vitesse de l'étape limitante pour exprimer la vitesse de la réaction, en général il y a égalité entre les deux vitesses.

Équilibre rapidement établi (équilibre rapide)

On a un équilibre rapidement établi, lorsque deux réactions élémentaires qui correspondent à la réaction directe et à la réaction inverse d'un même équilibre sont plus faciles/rapides que les étapes élémentaires ultérieures du mécanisme. Dans ces conditions, on peut écrire que les vitesses des étapes directe et inverse de cet équilibre rapide sont égales : $r_i = r_{-i}$.

Dans l'exemple suivant, si la première étape est un équilibre rapide et que l'on considère que l'étape 2 est lente AECD (k_1 et $k_{-1} \gg k_2$) : $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

Alors on peut écrire : $r_1 = r_{-1} \Leftrightarrow k_1 [A] = k_{-1} [B]$

et $v_f(C) = r_2$ (étape limitante) = $k_2 [B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]$

Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) de BODENSTEIN

Dans le cas d'un **IR B instable**, on constate que :

– la concentration de l'IR B est faible et même quasi-constante au cours du temps ;

– $\frac{d[B]}{dt} = 0$ ou $\sum_i v_i(B) \times r_i(B) = 0$ avec i qui décrit les différentes étapes élémentaires du MR.

=> c'est ce qu'on appelle l'approximation de l'état quasi stationnaires (AEQS) de BODENSTEIN que l'on appliquera aux intermédiaires réactionnels instables d'un mécanisme.

Utilisation de l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

Dans l'exemple suivant, si **B est un IR instable** : $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

alors on peut écrire : $r_1 - r_{-1} - r_2 = 0 \Leftrightarrow k_1 [A] - k_{-1} [B] - k_2 [B] = 0$

$\Leftrightarrow [B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$ et $v_f(C) = r_2 = k_2 [B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]$

Étude au bout d'un temps court ($t \approx 0$)

Les concentrations des produits sont encore faibles : $[B]$ et $[C] \ll [A]$, donc :

$$\frac{d[B]}{dt} \approx r_1 = k_1[A] \quad \text{et} \quad \frac{d[C]}{dt} \approx r_2 = k_2[A]$$

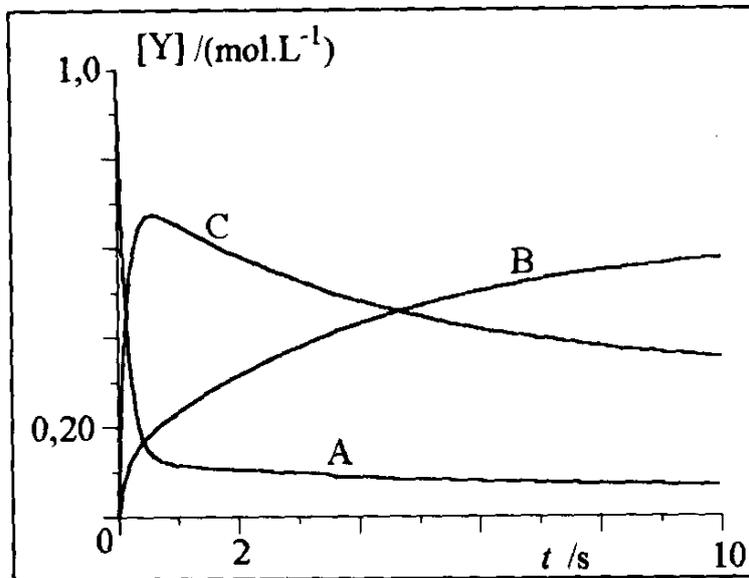
Ainsi $\frac{d[B]}{d[C]} \approx \frac{k_1}{k_2}$, c'est-à-dire $d[B] \approx \frac{k_1}{k_2} d[C]$ et en intégrant au voisinage de $t = 0$, et en tenant compte des conditions initiales ($[B]_0 = [C]_0 = 0$), on obtient $\frac{[B]}{[C]} \approx \frac{k_1}{k_2}$.

Cette fois on obtient majoritairement au bout d'un temps court le produit cinétique (celui qui se forme le plus rapidement dont k_1 est la plus grande).

La réaction est **sous contrôle cinétique**.

Par exemple, on obtient les courbes suivantes pour : $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 5 \text{ s}^{-1}$, $k_{-2} = 1 \text{ s}^{-1}$ soit $k_1/k_2 = 0,2$ et $K_1 = 10$, $K_2 = 5$; $K_1/K_2 = 2$. Durée de l'expérience 10 s.

On peut voir que pour $t < 1 \text{ s}$ on obtient **C** (produit cinétique $k_2 > k_1$), si $t \gg 1 \text{ s}$ on obtient plutôt **B** (produit thermodynamique $K_2 < K_1$)



Influence de la température sur le produit obtenu à un temps donné

- Si, dans l'exemple précédent, on arrête la réaction à un instant donné t_0 (par exemple $t_0 = 0,5 \text{ s}$) à la température T_1 précédente, on obtiendra majoritairement le produit cinétique C.
- Si la température s'élève à $T_2 > T_1$, les constantes de vitesses sont plus grandes et l'équilibre thermodynamique est atteint plus rapidement, donc au même instant $t_0 = 0,5 \text{ s}$, le produit obtenu de façon majoritaire sera le produit thermodynamique B.

Conclusion : Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique.

On peut jouer sur les constantes d'équilibres, le temps et la température de réaction pour obtenir le produit voulu :

– Plus $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ et $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$ sont grandes, plus le contrôle cinétique l'emporte sur le contrôle thermodynamique, car les réactions inverses deviennent plus difficiles que les réactions directes.

- La durée : le temps est favorable à un contrôle thermodynamique qui finit toujours par s'imposer. Il convient ici de faire une distinction entre les différentes échelles de temps : une durée à notre échelle (le temps par exemple d'une synthèse chimique) n'est pas comparable à une durée dans l'échelle des temps géologiques ; un produit cinétique obtenu en laboratoire peut céder la place au bout de nombreuses années au produit thermodynamique.
- La température : une élévation de température est favorable au contrôle thermodynamique ; en effet, lorsque les valeurs des constantes de vitesse augmentent, les réactions sont accélérées dans un sens comme dans l'autre.
- **Grands temps et/ou haute température de réaction \Leftrightarrow contrôle thermodynamique ;**
- Petits temps et/ou basse température de réaction \Leftrightarrow contrôle cinétique.

Catalyse

- Définitions

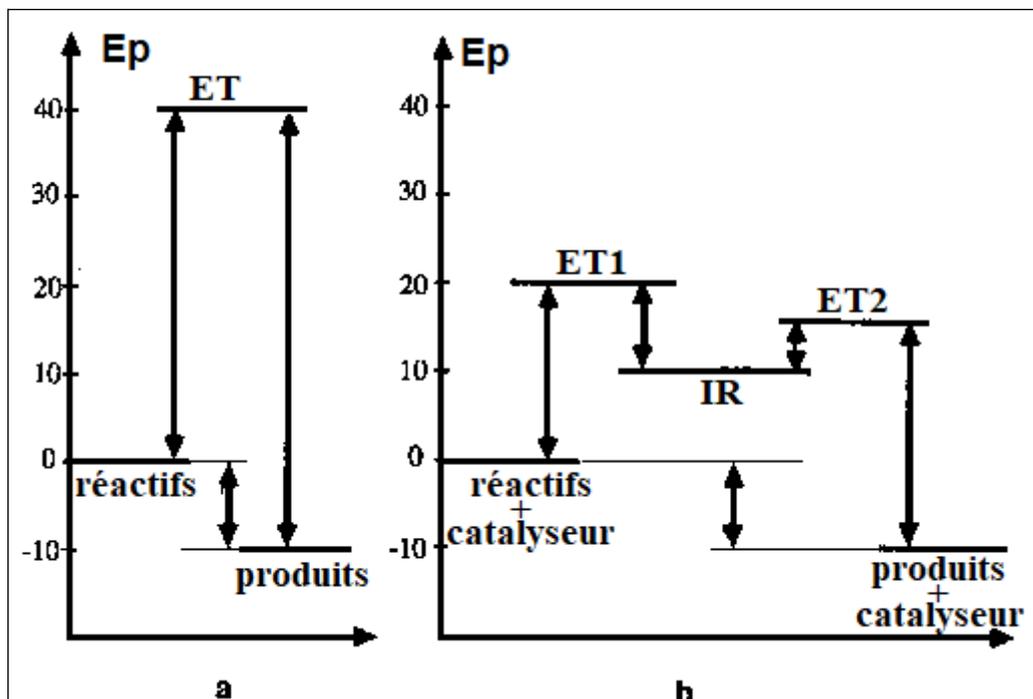
Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique sans être elle-même transformée de façon définitive. Il est néanmoins, bien sur, transformé de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénéré.

La présence du catalyseur dans le milieu réactionnel ne modifie pas l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse.

- Mode d'action d'un catalyseur

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former avec au moins un réactif un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cette intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction est régénéré le catalyseur. Il s'agit donc d'une réaction en séquence fermée.

L'intervention du catalyseur a pour effet de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée.

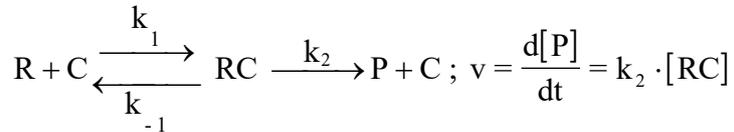


Diagrammes énergétiques pour une réaction non catalysée (a) et catalysée (b).

- Sélectivité d'un catalyseur

Un catalyseur donné ne favorise qu'un type de réaction en diminuant fortement l'énergie d'activation de celle-ci au détriment d'une autre. Un bon exemple est trouvé dans les systèmes biochimiques où un enzyme donné ne favorise qu'une réaction particulière et même parfois ne réagit qu'avec un seul type de substrat.

- Loi cinétique de la réaction catalysée



L'intermédiaire RC correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle, on lui applique l'AEQS :

$$\begin{aligned} \frac{d[RC]}{dt} &= r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1[R][C] - k_{-1}[RC] - k_2[RC] = 0 \\ \Rightarrow [RC] &= \frac{k_1[R][C]}{(k_{-1} + k_2)} \text{ et } v = \frac{k_1 k_2 [R][C]}{(k_{-1} + k_2)} \end{aligned}$$

La vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport au catalyseur, elle est donc proportionnelle à la concentration de catalyseur utilisée.

Catalyse enzymatique

- Introduction

Enzyme = protéine = polypeptide

Notion de site actif possédant des groupes fonctionnels particuliers et un environnement de stéréochimie bien définie => spécificité de substrat ou de fonction avec possibilité de spécificité stéréochimique.

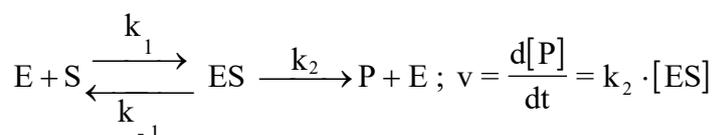
- Modèle de Michaelis et Menten pour une réaction simple

On ne prend en compte qu'un seul substrat et un catalyseur. Expérimentalement la vitesse de la réaction conduit aux résultats suivants :

– la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'enzyme E ;

– la réaction n'admet pas d'ordre par rapport au substrat S ; cependant à très faible concentration de S la réaction est apparemment d'ordre 1 par rapport à S alors qu'à forte concentration de S la vitesse devient indépendante de la concentration de S, ceci correspond à un ordre 0.

On écrit le mécanisme de Michaelis et Menten :



L'intermédiaire ES correspond a un minimum relatif d'énergie potentielle, on lui applique l'AEQS :

$$\frac{d[ES]}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \Leftrightarrow (k_{-1} + k_2)[ES] = k_1[E][S]$$

Les conditions générales sont telles que la concentration du substrat est beaucoup plus grande que celle de l'enzyme au début de la réaction, on peut alors écrire grâce à la conservation de la matière que : $[E]_0 = [E] + [ES]$.

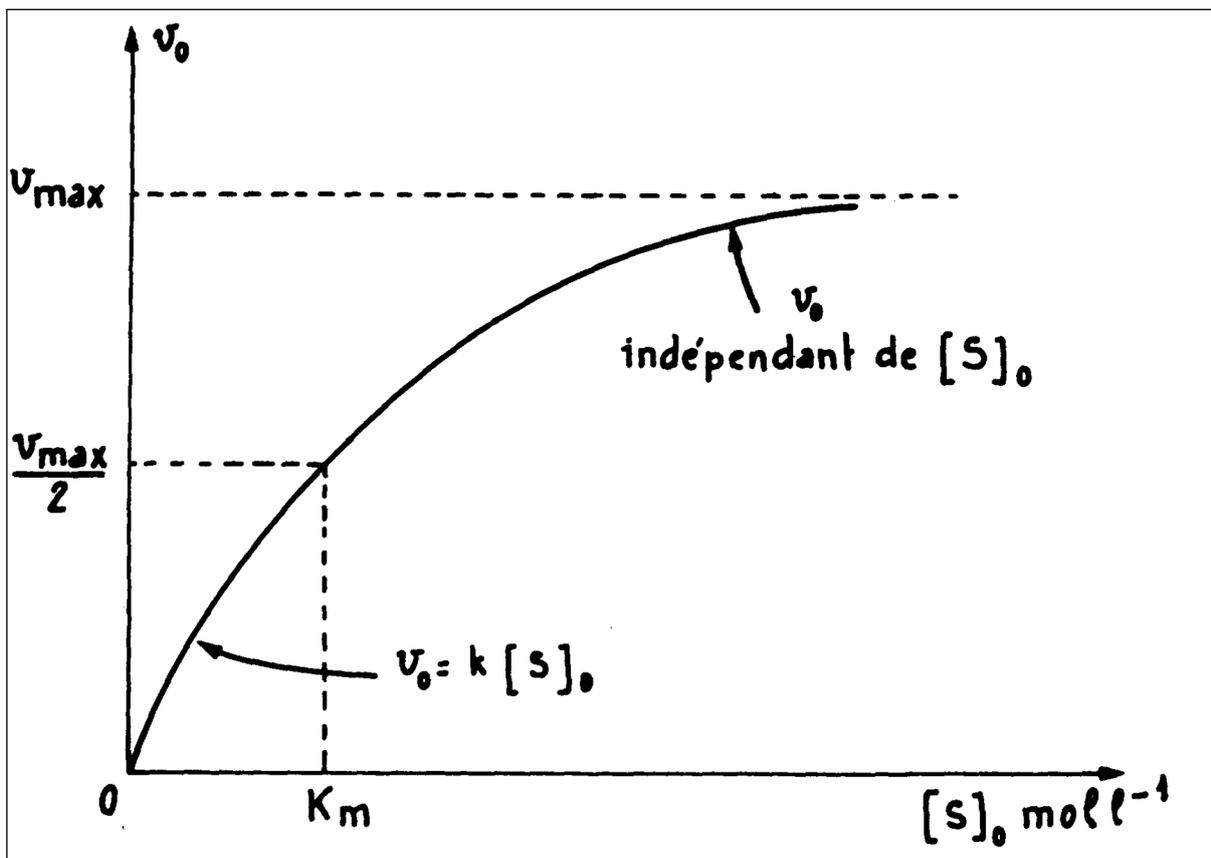
Soit :

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1([E]_0 - [ES])[S] \Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

$$v_0 = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) + [S]} = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

K_m est appelée la constante de Michaelis et v_{\max} représente la limite de la vitesse initiale quand la concentration du substrat augmente.

Lorsque l'on représente la courbe de la variation de la vitesse initiale d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration initiale $[S]_0$ en substrat on peut théoriquement atteindre v_{\max} qui représente l'ordonnée de la droite asymptotique et K_m à $v_{\max}/2$ sur l'axe des abscisses.



Variation de la vitesse initiale d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration initiale $[S]_0$ en substrat.

En pratique, il est difficile de travailler à de forte concentration initiale en substrat, on utilise alors différentes méthodes de linéarisation, telle que celle de Lineweaver-Burke.

On représente l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale du substrat $[S]_0$:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{v_{max}} \times \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_{max}} \quad \text{avec la pente} = \frac{K_m}{v_{max}} \quad \text{et l'ordonnée à l'origine} = \frac{1}{v_{max}}$$

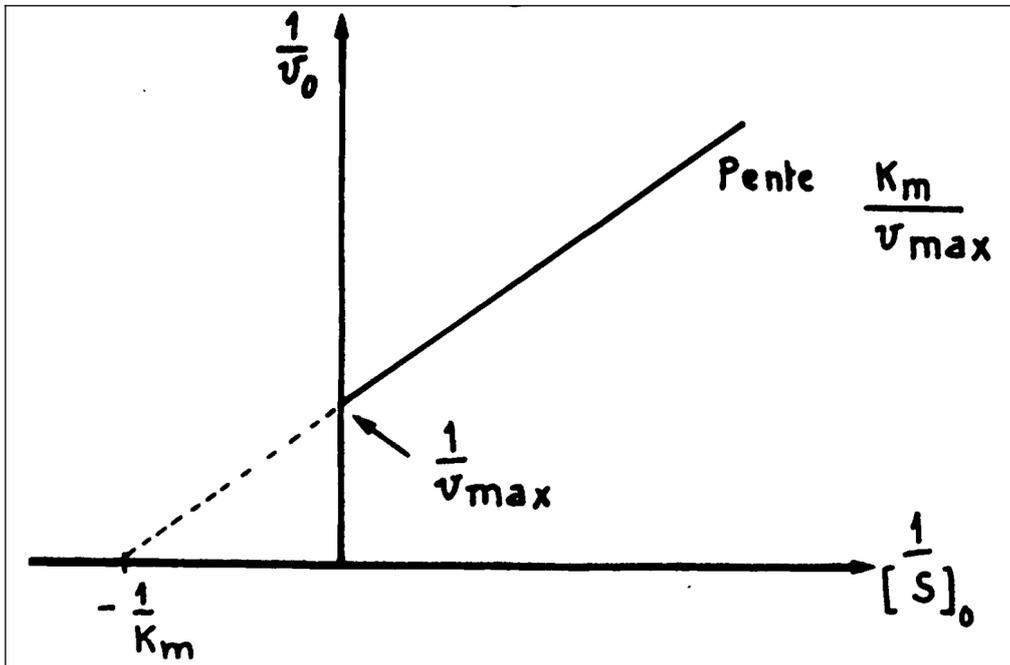


Diagramme de Lineweaver-Burke

Même si une cinétique enzymatique vérifie la forme de la vitesse ci-dessus on ne peut pas être sûr que le mécanisme soit celui de Michaelis et Menten, cela veut dire que la détermination de K_m et v_{max} ne peut pas être relié aux constantes de vitesse k_1 , k_{-1} et k_2 .

- Influence de la température et du pH

On ne peut déterminer l'énergie d'activation de l'étape (2) que dans le cas d'une réaction à forte concentration en substrat pour laquelle on détermine v_{max} à différentes températures.

En principe l'énergie d'activation globale est fortement diminuée alors que le facteur pré-exponentiel n'augmente pas, il peut même diminuer dans certain cas.

Sinon, il existe pour les réactions enzymatiques une température optimale qui représente la compétition entre le phénomène habituel d'augmentation de la vitesse globale avec la température et la dénaturation de l'enzyme et de son site actif lorsque l'on s'éloigne de cette température optimale.

Il en est de même pour le pH qui peut faire varier la composition acido-basique du site actif en protonant ou déprotonant certaines de ses fonctions chimiques qui perdent leur activité.

Activité S2PC.3 : Mécanismes réactionnels en chimie organique

Mécanismes à séquence ouverte (par stade)

Définition

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de réactions élémentaires se déroulant toujours dans le même ordre.

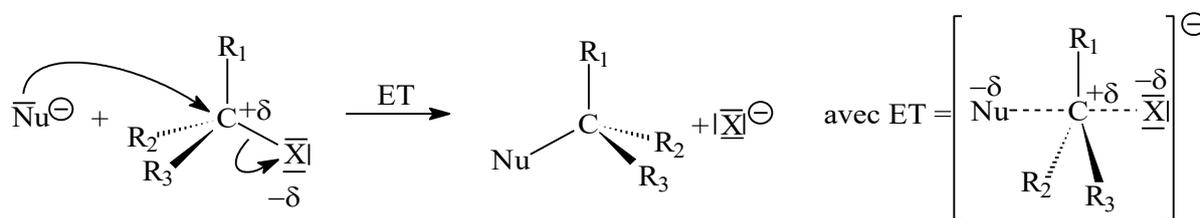
Les intermédiaires (réactionnels) ne sont pas reformés par les étapes ultérieures du mécanisme.

L'équation de la réaction globale est la somme des équations des réactions élémentaires directes.

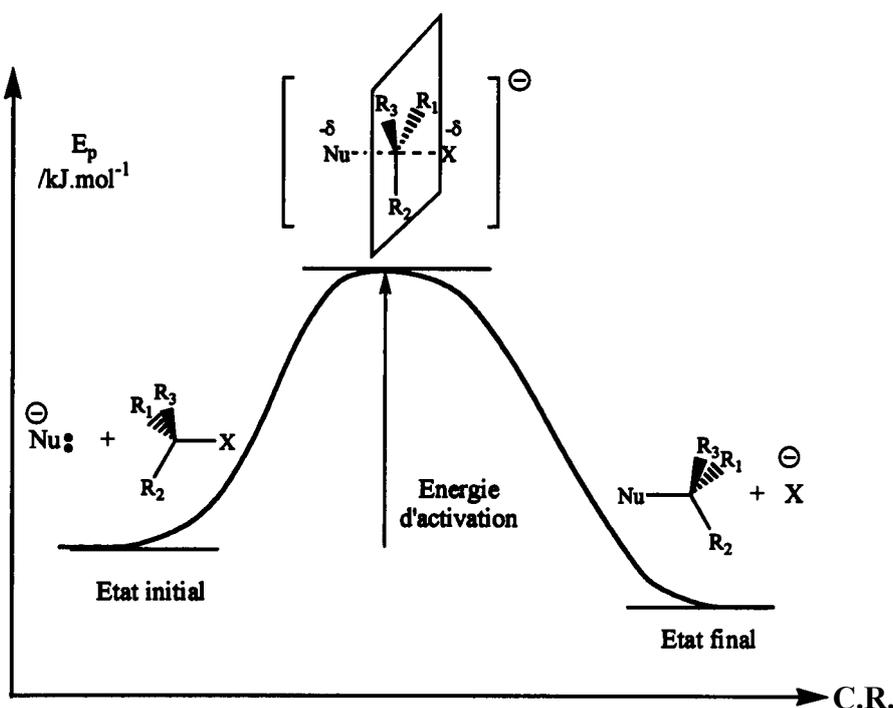
Mécanisme de substitution nucléophile S_N2 (bimoléculaire) sur un halogénoalcane R-X

Il s'agit d'une seule et unique étape élémentaire bimoléculaire : $R-X + Nu^- \xrightarrow{k} R-Nu + X^-$

Il y a formation de la liaison C-Nu et rupture de la liaison C-X simultanément de manière à ce que la liaison formée le soit à l'opposé de la liaison C-X initiale.



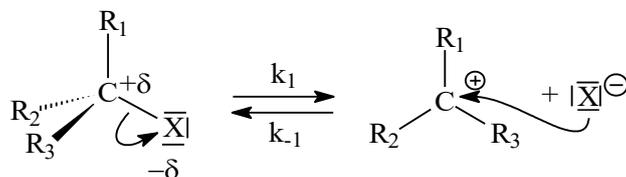
On passe par un état de transition (ET) que l'on peut représenter sans l'avoir observé.



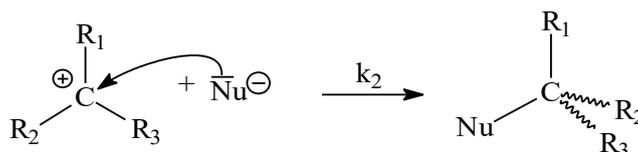
On applique la loi de Van't Hoff : $v = k [R-X] [Nu^-]$ ordre 2 (1 p.r à RX et 1 p.r à Nu⁻).

Mécanisme de substitution nucléophile S_N1 avec passage par un IR carbocation

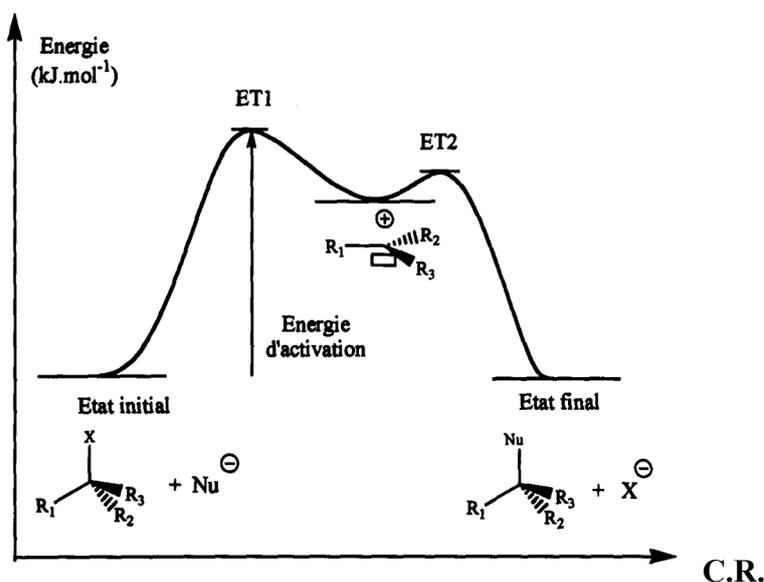
- Il est constitué de plusieurs étapes élémentaires.
- La première étape (1) est une rupture hétérolytique de la liaison C–X avec formation d'un intermédiaire réactionnel (IR) qui est un carbocation. Elle est souvent l'étape limitante du mécanisme :



- L'IR carbocation est relativement instable, il peut réagir avec l'ion halogénure X⁻ libéré par la rupture hétérolytique (étape -1) ou avec le réactif nucléophile Nu⁻ (étape 2) :



On passe par deux états de transitions (ET1 et ET2) qui sont relativement proches de l'IR.



$$v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1[\text{RX}] - k_{-1}[\text{R}^+][\text{X}^-]$$

$$v = \frac{d[\text{RNu}]}{dt} = r_2 = k_2[\text{R}^+][\text{Nu}^-]$$

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

$$\Rightarrow [\text{R}^+] = \frac{k_1[\text{RX}]}{k_{-1}[\text{X}^-] + k_2[\text{Nu}^-]} \quad \text{et} \quad v = \frac{d[\text{RNu}]}{dt} = r_2 = k_2[\text{R}^+][\text{Nu}^-] = \frac{k_1 k_2[\text{RX}][\text{Nu}^-]}{k_{-1}[\text{X}^-] + k_2[\text{Nu}^-]}$$

– si $k_{-1}[\text{X}^-] \approx k_2[\text{Nu}^-] \Rightarrow$ réaction sans ordre ;

– si $k_{-1}[\text{X}^-] \ll k_2[\text{Nu}^-]$ ce qui se produit entre autre au début de la réaction ou si le nucléophile est en fort excès $\Rightarrow v = k_1[\text{RX}] \Rightarrow$ réaction d'ordre 1 (1 p.r à RX, 0 p.r à Nu⁻).

On peut retrouver simplement ce dernier cas en appliquant l'AECD à (1) : $v = r_1 = k_1[\text{RX}]$

Mécanisme de déshydratation de type E1 d'un alcool R-OH en catalyse acide

- Présence de H_3O^+ issu d'un acide fort : $\text{HX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{X}^-$
- Dans tous les cas la réaction a lieu en milieu acide fort et la première étape élémentaire est un équilibre acido-basique rapide entre l'alcool R-OH et les ions oxoniums H_3O^+ (catalyseur) pour donner l'ion alkyloxonium R-O⁺H₂ (intermédiaire réactionnel) :



Dans le cas des alcools III^{aires}, il se produit alors un mécanisme de type E1 à partir de l'ion alkyloxonium R-O⁺H₂. On retrouve la première étape d'un mécanisme S_N1 :

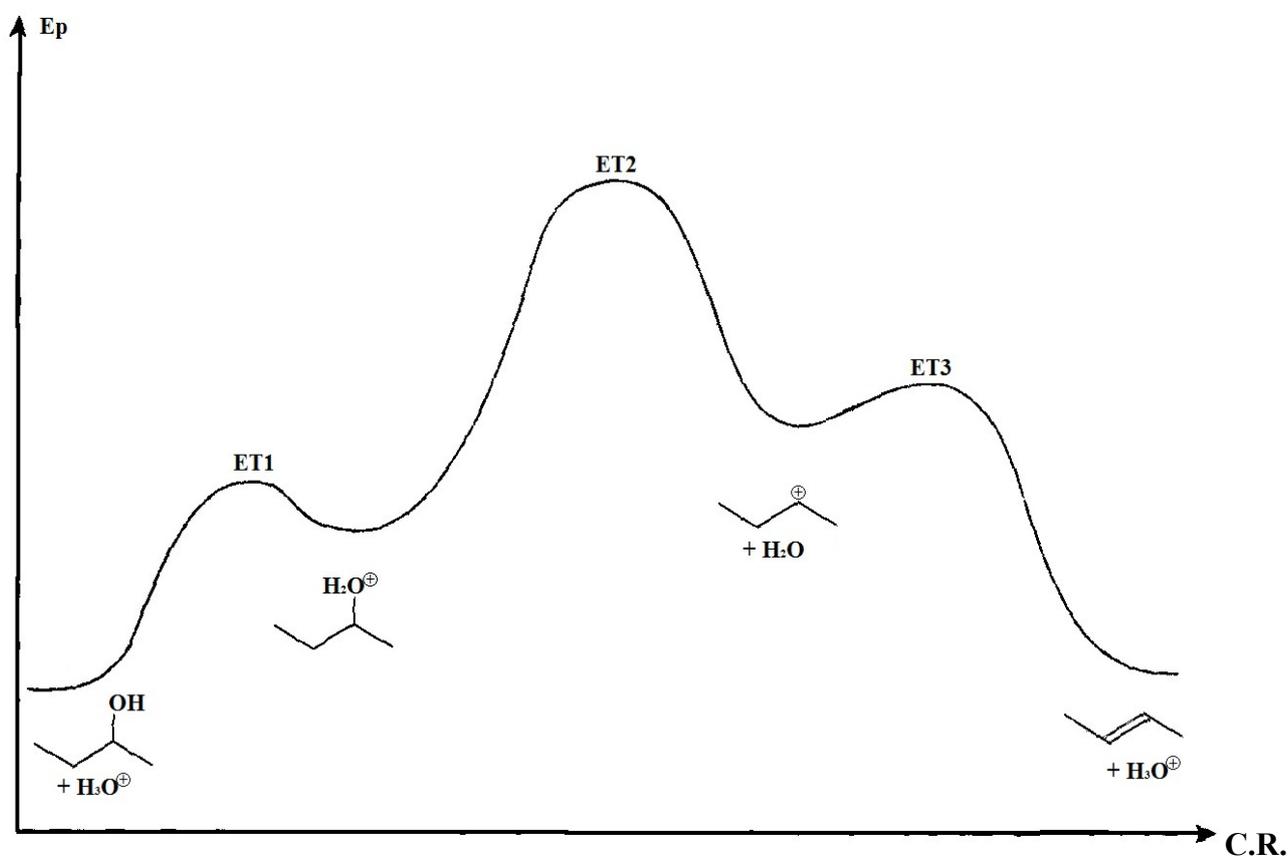


Équation de réaction : $\text{R-OH} = \text{alcène} + \text{H}_2\text{O}$ avec H_3O^+ (catalyseur)

La première étape est un équilibre acido-basique rapide. Elle conduit à un intermédiaire ion alkyloxonium R-O⁺H₂ « assez stable ».

La deuxième étape est souvent l'étape limitante du mécanisme. Elle conduit à un intermédiaire réactionnel carbocation R⁺ relativement « instable ».

On passe par trois états de transitions (ET) (ET1, ET2 et ET3).



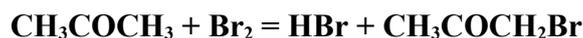
On peut appliquer l'AECD à (2) : $v = r_2 = k_2 [\text{R-O}^+\text{H}_2]$

et en considérant l'équilibre rapide (1) : $r_1 = r_{-1} \Leftrightarrow k_1 [\text{R-OH}] [\text{H}_3\text{O}^+] = k_{-1} [\text{R-O}^+\text{H}_2]$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{R-OH}] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

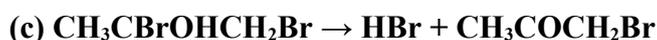
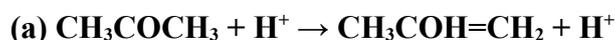
activité S2PC3.1 Cinétique et mécanisme

1°) La bromation de la propanone répond à l'équation bilan ci-dessous :



Comment s'exprime la vitesse de cette réaction en ne tenant compte que des réactifs ?

2°) La réaction est catalysée par les ions hydroniums H^+ et le mécanisme réactionnel ci-dessous rend compte de la cinétique :



$$\text{avec } v = r_a = r_b = r_c$$

À concentration constante en H^+ la vitesse est décrite par la seule réaction élémentaire a).

En déduire l'équation cinétique. Quels sont les ordres partiels par rapport à H^+ , la propanone et Br_2 ; quel est l'ordre global de la réaction ?

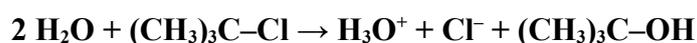
3°) On a mesuré la vitesse de réaction pour diverses concentrations en propanone à concentration en H^+ constante :

$v \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	0,500	0,423	0,346	0,269
$[\text{propanone}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	13	11	9	7

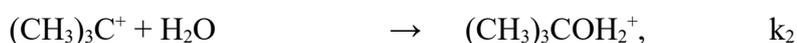
Calculer la constante de vitesse apparente $k' = k [\text{H}^+]$.

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

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertio-butyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On propose le mécanisme suivant :



où les k_i ($i = 1, 2, 3$) représentent les constantes de vitesse des différentes étapes.

1°) De quel type de mécanisme s'agit-il ? Quelle réaction chimique représente la dernière étape ?

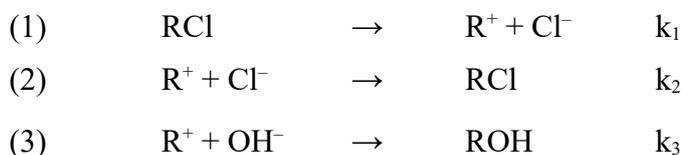
2°) En utilisant l'AEQS, établir, sans simplification, l'expression de la vitesse de la réaction à partir de ce mécanisme ; en utilisant alors l'hypothèse $r_2 \gg r_{-1}$, simplifier l'expression de la vitesse ; ce mécanisme est-il alors en accord avec l'ordre 1 ?

3°) Comment aurait-on pu trouver la vitesse plus simplement ?

activité S2PC3.3 Mécanisme de substitution nucléophile

L'action du nucléophile OH^- en large excès sur le chlorodiphénylméthane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$ (noté RCl) donne l'hydroxydiphénylméthane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ (noté ROH). Les résultats expérimentaux relatifs à cette réaction ne conduisent pas à une cinétique d'ordre un ou deux.

Le mécanisme souvent proposé est le suivant :



1°) Exprimer dans le cadre de ce mécanisme la vitesse de formation de R^+ et la vitesse de disparition de RCl en tenant compte des trois étapes.

2°) On peut considérer qu'après une très courte période d'induction, un régime stationnaire s'établit dans lequel la concentration en R^+ , au demeurant très faible, peut être considérée comme constante. Exprimer la vitesse de disparition de RCl. La concentration en ions OH^- , présents en large excès sera considérée comme constante et incluse dans k_3 .

3°) On constate que lorsque la concentration initiale en ions chlorure passe de 0 à 5 mol.L^{-1} , la vitesse initiale est divisée par deux. En déduire la valeur du rapport k_2/k_3 .

4°) Pour une expérience dans laquelle il n'y a pas d'ions chlorure initialement, les résultats suivants ont été relevés :

t (s)	0	50	270	600	1200	2000
[RCl] (mol.L^{-1})	0,500	0,498	0,490	0,480	0,463	0,440

En déduire la valeur de k_1 .

Mécanismes à séquence fermée (en chaîne)

Définition

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de réactions élémentaires dont deux au moins peuvent se répéter indépendamment des autres dans ce que l'on appelle un **maillon efficace**.

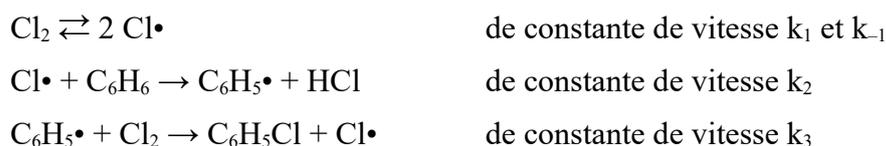
L'équation de la réaction globale est la somme des équations des réactions élémentaires du maillon efficace.

Certains intermédiaires réactionnels disparaissent et apparaissent dans les différentes étapes élémentaires du maillon efficace.

On considère que les IR sont des espèces instables très réactives et on leur applique systématiquement l'AEQS.

Cela permet d'établir un système de n équations (les relation : $\frac{d[\text{IR}]}{dt}=0$) à n inconnues (les concentrations des IR : [IR]) que l'on résout pour calculer les concentrations des IR.

Mécanisme de chloration du benzène



Maillon efficace : (2) et (3)

IR : $\text{Cl}\cdot$ et $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$

Équation de réaction = (2) + (3) $\Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$

Définition de la vitesse $v = v_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = r_3$

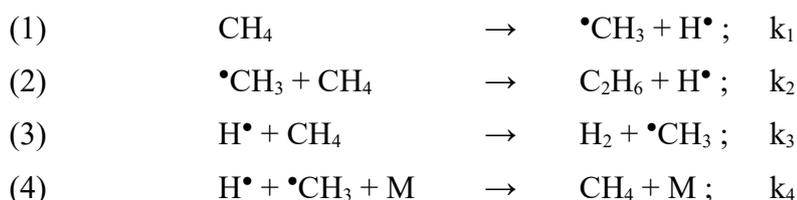
AEQS à $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$: $r_2 = r_3$

AEQS à $\text{Cl}\cdot$: $2 r_1 + r_3 = 2 r_{-1} + r_2 \Rightarrow r_1 = r_{-1}$ et $[\text{Cl}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2]}$

$$\Rightarrow v = r_3 = r_2 = k_2 [\text{Cl}\cdot] [\text{C}_6\text{H}_6] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} k_2 [\text{C}_6\text{H}_6] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

activité S2PC3.4 Pyrolyse du méthane

Dans l'étude de la pyrolyse du méthane on a proposé le mécanisme suivant :



M est un constituant chimique quelconque qui favorise la recombinaison des espèces radicalaires $\cdot\text{CH}_3$ et de $\text{H}\cdot$ (le \cdot désigne un électron non-apparié, dit célibataire).

1°) Il s'agit d'un mécanisme en chaîne linéaire, justifier cette affirmation. Quel est le maillon efficace ? En déduire l'équation de la réaction globale.

2°) Que peut-on dire de $\text{H}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$? En fait ces deux espèces sont très instables et on peut leur appliquer l'hypothèse de l'AEQS, en déduire un système de deux équations entre les vitesses des étapes élémentaires. Simplifier ce système d'équations.

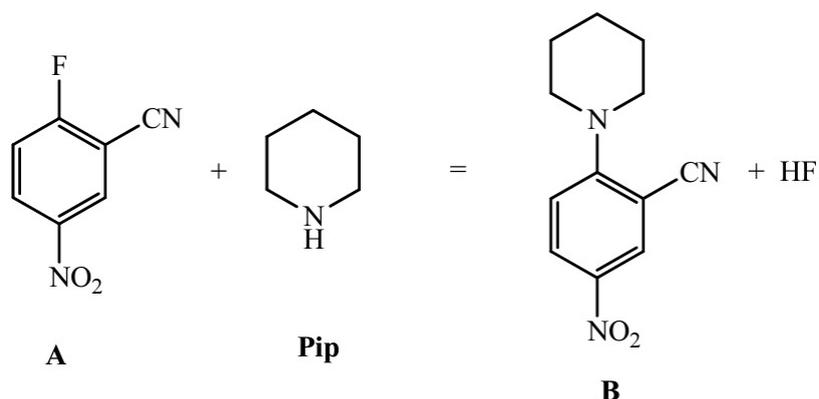
3°) Appliquer la loi de Van't Hoff aux quatre réactions élémentaires ; remplacer les vitesses par leur expression dans le système d'équations simplifié précédemment et en déduire après calcul les expressions indépendantes des concentrations de $\text{H}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$.

4°) Exprimer la vitesse de disparition du méthane en fonction des vitesses des étapes élémentaire. En déduire l'expression finale de la vitesse de réaction globale (cf. 1°)).

5°) Si on admet que dans la phase initiale $[\text{CH}_4] = [\text{M}]$, comment se simplifie l'expression de la vitesse et quel est alors l'ordre de la réaction ?

activité S2PC3.5 Étude cinétique d'une réaction catalysée

On s'intéresse à une réaction de substitution nucléophile aromatique entre la pipéridine, notée Pip, et le 2-fluoro-5-nitrobenzonnitrile **3** dans le chloroforme (CHCl₃) à 25°C. L'équation de la réaction modélisant la substitution est donnée ci-dessous :



L'influence d'un catalyseur (la 2-hydroxypyridine, notée HP par la suite) sur la cinétique de la réaction est étudiée. Deux mécanismes compétitifs entrent simultanément en jeu : le premier (**Mécanisme a**) ne fait pas intervenir le catalyseur HP, contrairement au second (**Mécanisme b**). IR représente un intermédiaire réactionnel, commun aux deux mécanismes.

Mécanisme a	Mécanisme b
$A + \text{Pip} \rightleftharpoons \text{IR} \quad k_1 \text{ et } k_{-1}$ $\text{IR} \rightarrow \text{B} + \text{HF} \quad k_2$	$A + \text{Pip} \rightleftharpoons \text{IR} \quad k_1 \text{ et } k_{-1}$ $\text{IR} + \text{HP} \rightarrow \text{B} + \text{HF} + \text{HP} \quad k_3$

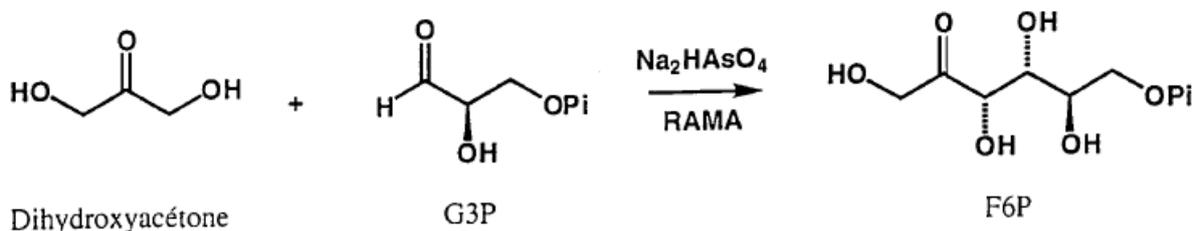
1°) Montrer que moyennant certaines hypothèses, la vitesse de cette réaction, définie comme la vitesse de formation de B issu des deux mécanismes en compétition, s'exprime sous la forme : $v = k_{\text{app}} [A] [\text{Pip}]$. On appliquera notamment l'approximation de l'état quasi-stationnaire à l'intermédiaire IR et on exprimera k_{app} en fonction des constantes de vitesse et de [HP], la concentration du catalyseur.

2°) Après avoir envisagé deux hypothèses opposées, que peut-on dire de l'efficacité du catalyseur HP en fonction du rapport $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3 [\text{HP}]}$?

3°) Expliquer comment le tracé du graphe $k_{\text{app}} = f([\text{HP}])$ permet d'accéder au rapport $\frac{k_3}{k_2}$. En quoi ce rapport traduit-il l'efficacité du catalyseur.

activité S2PC3.6 Catalyse enzymatique

On mélange la dihydroxyacétone, le glycéraldéhyde-3-phosphate (G3P) et l'enzyme RAMA ; on suit par une méthode spectrophotométrique l'apparition du fructose-6-phosphate (F6P). La réaction ne démarre que lorsque l'arséniate est ajouté. Le bilan est résumé par le schéma suivant :



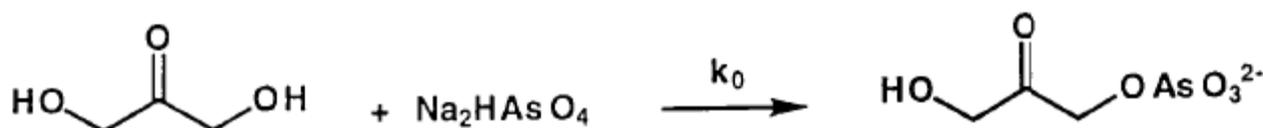
On mesure les vitesses initiales pour différentes concentrations [S] en dihydroxyacétone, on obtient le tableau de valeurs suivant :

[S] (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	2	5	10	20	40	80
v (10^{-3} mol.L $^{-1}$.s $^{-1}$)	0,051	0,1	0,16	0,21	0,26	0,29

1°) Montrer que la réaction suit une cinétique de Michaelis : $v = \frac{k_{cat} E_0 [S]}{K_m + [S]}$ où K_M est la constante de Michaelis apparente de la dihydroxyacétone pour les conditions expérimentales.

2°) Donner la signification des facteurs k_{cat} et E_0 . Déterminer la valeur de K_M .

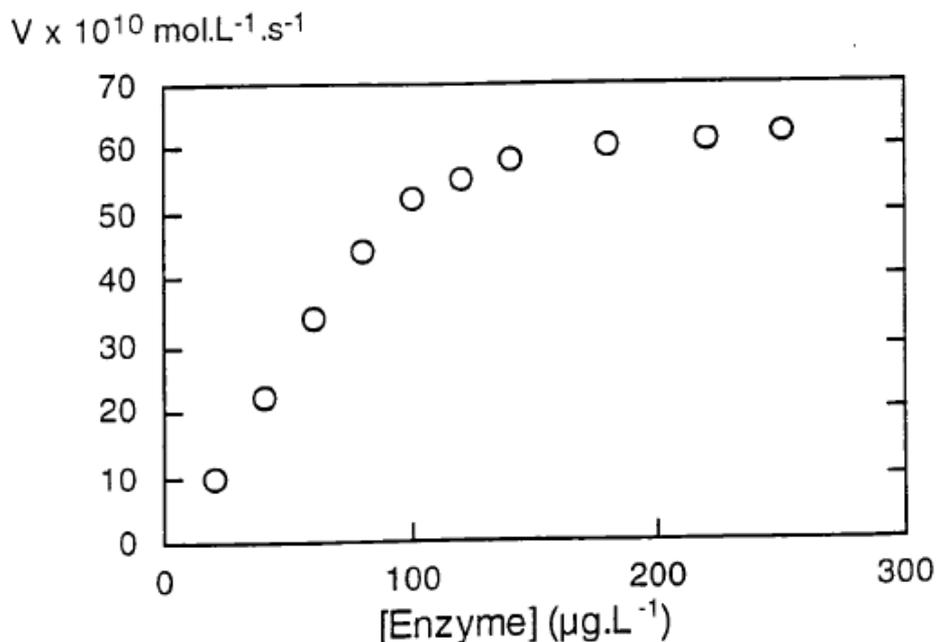
On considère la cinétique de la formation de l'ester arsénique et on note k_0 sa constante de vitesse :



On admet que la vitesse de la réaction de formation de l'ester arsénique est grande devant la vitesse de la réaction enzymatique précédente.

Dans une deuxième série d'expérience, on prépare des solutions identiques contenant de la dihydroxyacétone à $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, de l'arséniate de sodium à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ et du glycéraldéhyde-3-phosphate.

On y ajoute l'enzyme pour atteindre des concentrations croissantes. On mesure les vitesses initiales de la réaction que l'on porte en fonction de la concentration en enzyme dans le graphe suivant :



3°) Expliquer qualitativement l'allure de la courbe. Exprimer la vitesse de la réaction pour les fortes concentrations de l'enzyme. Peut-on en déduire la valeur de la constante k_0 ?

Analyse numérique avec Python™ : Mécanisme réactionnel

Lire le document « Python – résolution système d'équations différentielles avec odeint »

Télécharger et étudier les documents Google Colab sur les mécanismes réactionnels de base :

- Fiche résolution système d'équations différentielles avec odeint.ipynb ;
- Cours S2PC.3 Réactions successives.ipynb ;
- Cours S2PC.3 Réactions opposées.ipynb ;
- Cours S2PC.3 Contrôle cinétique & thermodynamique.ipynb

Analyse numérique 1.1 Réactions successives

Prenons le mécanisme réactionnel ci-dessous :



1°) Définir les expressions des différentes vitesses de formation ou de consommation, en déduire l'écriture du système d'équations différentielles sous la forme recherchée pour utiliser la méthode de résolution numérique.

2°) Résoudre numériquement ce système pour les conditions initiales suivantes :

avec des concentrations initiales $[A](t_0) = [B](t_0) = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[C](t_0) = [D](t_0) = 0 \text{ mol.L}^{-1}$;

avec des constantes de vitesse $k_1 = k_2 = 1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

3°) Tracer l'évolution des concentrations des réactifs et produits au cours du temps sur un intervalle de 10 s.

4°) Faire varier les valeurs des constantes de vitesse et discuter des courbes obtenues et du rôle de C.

Analyse numérique 1.2 Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

On considère les réactions suivantes, supposées d'ordre 1 dans le sens direct et le sens inverse.



1°) Établir le système d'équations différentielles régissant l'évolution des concentrations en A, B et C.

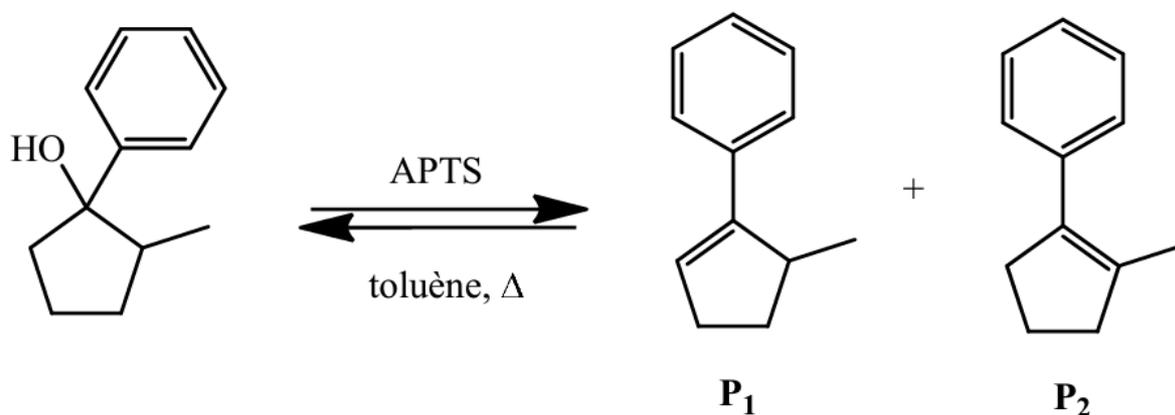
2°) Résoudre numériquement ce système d'équations différentielles.

3°) Tracer l'évolution des concentrations en A, B et C en fonction du temps sur 10 min, puis sur 50 min pour les conditions suivantes : $[A](t_0) = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[B](t_0) = [C](t_0) = 0 \text{ mol.L}^{-1}$; avec des constantes de vitesse : $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$; $k_{-1} = 0,2 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$ et $k_{-2} = 0,04 \text{ min}^{-1}$

- 4°) Pour chaque réaction, relier la constante d'équilibre aux constantes de vitesse des réactions directe et inverse et la calculer.
- 5°) Dans les premiers instants de la réaction, quel produit est majoritaire ? Quelle est la nature du contrôle de la réaction ?
- 6°) Aux temps plus longs, quel produit est majoritaire ? Quelle est alors la nature du contrôle de la réaction ?

Application :

La réaction de déshydratation du 2-méthyl-1-phénylcyclopentanol en catalyse acide peut conduire aux deux alcènes P_1 et P_2 .



On présente ci-dessous les résultats obtenus par une étude expérimentale de la réaction. Les proportions des deux produits dans le mélange ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse à différents instants de la transformation.

T (min)	15	35	50	65	80	100	120
%(P₁)	55	37	29	24	14	10	9
%(P₂)	45	63	71	76	86	90	91

Par ailleurs, des calculs de modélisation moléculaire ont permis de calculer la constante d'équilibre associée à la réaction $P_1 \rightleftharpoons P_2$, à la température d'ébullition du toluène : $K^\circ = 7$

- 7°) Interpréter les résultats expérimentaux en termes de contrôle de la réaction.