

Cinétique
chimique

Chapitre 3

Réactions composées, partie 2

IV - Réactions parallèles (ou jumelles, ou concurrentes...)

Schématiser la situation modèle : une entité A peut se décomposer en deux produits possibles B ou C, chaque décomposition étant un acte élémentaire (éventuellement renversable).

On suppose que C est plus stable que B, qui est plus stable que A.

La question qu'on se pose dans ce paragraphe est la suivante : de B ou de C, quel est le produit qui va se former majoritairement ?

Dessiner un profil énergétique...

dans le cas où B est formé plus facilement que C ($k_1 > k_2$)	dans le cas où C est formé plus facilement que B ($k_2 > k_1$)

b) Le contrôle cinétique

Dans le cas où le système ne contient ni B ni C initialement, établir la valeur du rapport $\frac{[B]}{[C]}$ à chaque instant :

De quoi dépend le rapport $\frac{[B]}{[C]}$? Quel est le lien avec la stabilité relative de B et de C ?

Conclusion :

Lorsque des réactions parallèles ne sont pas renversables, le produit qui se forme majoritairement est le produit qui se forme le plus vite, indépendamment de sa stabilité. On dit que la réaction est sous **contrôle cinétique**.

Conséquence : si on souhaite former B avec le meilleur rendement possible, que souhaite-t-on concernant les constantes k_1 et k_2 ?

Sur quels paramètres expérimentaux peut-on agir pour cela ?

- solvant

- catalyseur

- température

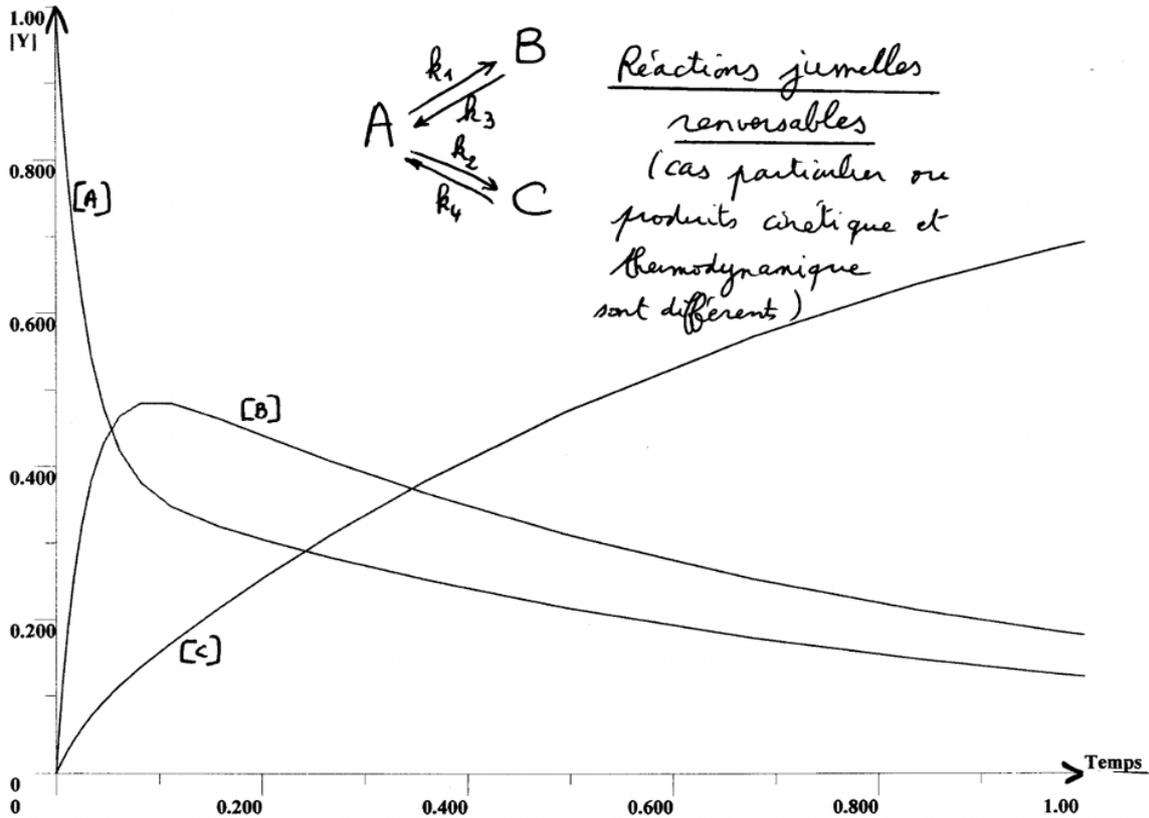
À retenir :

IV.2 Cas où les réactions sont renversables

a) Écriture des équations différentielles et visualisation des solutions

document 1,C

On se place dans le cas où B est formé plus rapidement, C étant toujours le produit le plus stable (montrer que les constantes cinétiques choisies dans la simulation sont compatibles avec cette situation) :



C:\CINEWIN\ANONYME.CNW

A	+	+	> B	+	+
A	+	+	> C	+	+
B	+	+	> A	+	+
C	+	+	> A	+	+

$k_1 = 20.0$
 $k_3 = 15.0$

$k_2 = 3.00$
 $k_4 = 0.100$

[A]_i = 1.00
[C]_i = 0

[B]_i = 0

Tmax : 1.00

b) Contrôle cinétique vs contrôle thermodynamique

- Que constate-t-on « aux temps courts » ?

Déterminer la valeur du rapport $\frac{[B]}{[C]}$ quand $t \rightarrow 0$:

- Que constate-t-on « aux temps longs » ?

Déterminer la valeur du rapport $\frac{[B]}{[C]}$ quand $t \rightarrow +\infty$:

Conclusion générale

- Lorsque des réactions parallèles ne sont pas renversables, ou qu'on ne leur laisse pas le temps de l'être significativement, la transformation est dite sous **contrôle cinétique** : le produit majoritairement formé est **le produit formé le plus vite**, indépendamment de sa stabilité.

- Lorsque des réactions parallèles sont renversables **et** qu'on leur laisse le temps d'approcher l'état d'équilibre, la transformation est dite sous **contrôle thermodynamique** : le produit majoritairement formé est **le produit le plus stable**, indépendamment de la facilité des mécanismes qui les forment.

*Remarque : le produit formé le plus vite peut bien sûr être aussi le plus stable !
Dans ce cas, que l'on soit sous contrôle cinétique ou thermodynamique, c'est toujours celui-ci qui est majoritaire !*

Pour terminer, comment doit-on a priori choisir la température à laquelle réaliser une transformation, suivant qu'on souhaite être sous contrôle cinétique ou sous contrôle thermodynamique ?..

Quelles sont les températures atteignables facilement au laboratoire pour y réaliser des transformations ?..

Quelques températures d'ébullition de solvants courants :

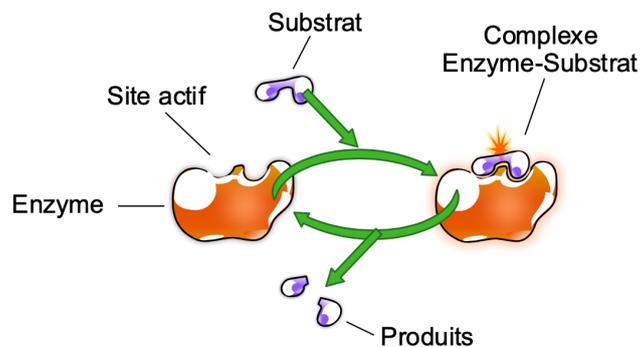
Solvant	Formule chimique	Point d'ébullition ³	Constante diélectrique ⁴	Masse volumique (g/ml)	Moment dipolaire (D)
Solvants apolaires					
Pentane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	36 °C	1,84	0,626	0,00
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	40 °C	1,97	0,751	0,00
Hexane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	69 °C	1,88	0,655	0,00
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80,75 °C	2,02	0,7786	0,00
Benzène	C ₆ H ₆	80 °C	2,3	0,879	0,00
Toluène	C ₆ H ₅ -CH ₃	111 °C	2,4	0,867	0,36
1,4-Dioxane	$\text{/-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	101 °C	2,3	1,033	0,45
Chloroforme	CHCl ₃	61 °C	4,8	1,48	1,04
Éther diéthylique	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	35 °C	4,3	0,713	1,15
Solvants polaires aprotiques					
Dichlorométhane (DCM)	CH ₂ Cl ₂	40 °C	9,1	1,326	1,60
Tétrahydrofurane (THF)	$\text{/-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	66 °C	7,5	0,886	1,75
Acétate d'éthyle	CH ₃ -C(=O)-O-CH ₂ -CH ₃	77 °C	6,0	0,894	1,78
Acétone	CH ₃ -C(=O)-CH ₃	56 °C	21	0,786	2,88
<i>N,N</i> -Diméthylformamide (DMF)	H-C(=O)N(CH ₃) ₂	153 °C	38	0,944	3,82
Acétonitrile (MeCN)	CH ₃ -C≡N	82 °C	37	0,786	3,92
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	CH ₃ -S(=O)-CH ₃	189 °C	47	1,092	3,96
Carbonate de propylène	C ₄ H ₆ O ₃	240 °C	64,0	1,205	4,9
Solvants polaires protiques					
Acide formique	H-C(=O)OH	101 °C	58	1,21	1,41
Butan-1-ol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	118 °C	18	0,810	1,63
Isopropanol (IPA)	CH ₃ -CH(-OH)-CH ₃	82 °C	18	0,785	1,66
Propan-1-ol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	97 °C	20	0,803	1,68
Éthanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	79 °C	24	0,789	1,69
Méthanol	CH ₃ -OH	65 °C	33	0,791	1,70
Acide acétique	CH ₃ -C(=O)OH	118 °C	6,2	1,049	1,74
Eau	H-O-H	100 °C	80	1,000	1,85

V - La catalyse

V.1 Généralités sur les catalyseurs

- dessiner le profil énergétique d'un mécanisme en deux étapes $A \rightarrow I \rightarrow P$ dont la première est « difficile » :

- on ajoute un catalyseur C qui se complexe avec A... (par exemple une enzyme, voir schéma document 2)



.. et la réaction accélère ! Dessiner un profil énergétique possible et écrire le mécanisme qui permettrait d'interpréter cela :

Conclusion :

Un catalyseur participe à un nouveau mécanisme, dont les étapes sont plus faciles que l'ecd du mécanisme non catalysé.

Il est régénéré en fin de mécanisme, c'est pourquoi il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction macroscopique.

Quelques notions à connaître sur les catalyseurs :

- catalyse homogène vs. catalyse hétérogène :

catalyse homogène, définition et exemple :

catalyse hétérogène, définition et exemple :

- durée de vie d'un catalyseur

En « théorie » elle est infinie car ...

En pratique :

- sélectivité d'un catalyseur

Se placer dans un cas de deux réactions concurrentes non catalysées, sous contrôle cinétique (voir formation concurrente de B ou C à partir de A dans le paragraphe précédent).

Rappeler le profil énergétique de la réaction non catalysée.

On souhaite favoriser au maximum la formation d'un produit, par exemple B. Expliquer l'intérêt d'un catalyseur **sélectif**.

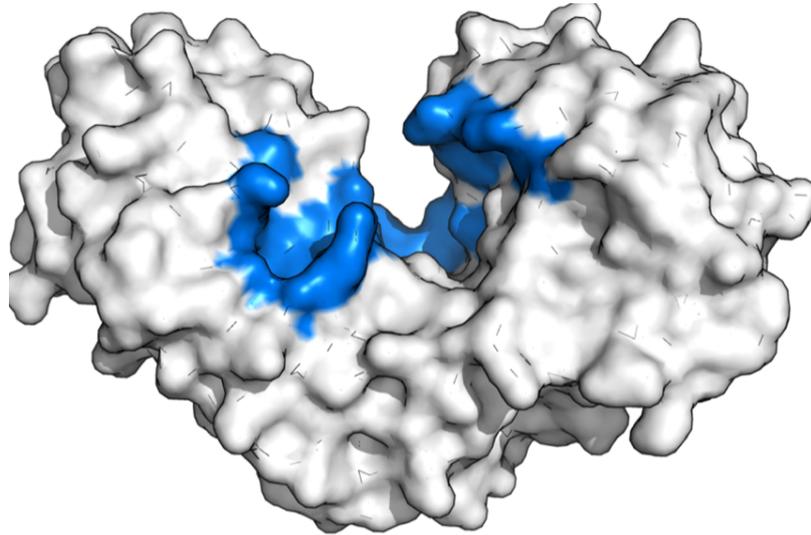
V.2 Catalyse enzymatique

a) Caractéristiques principales de la catalyse enzymatique

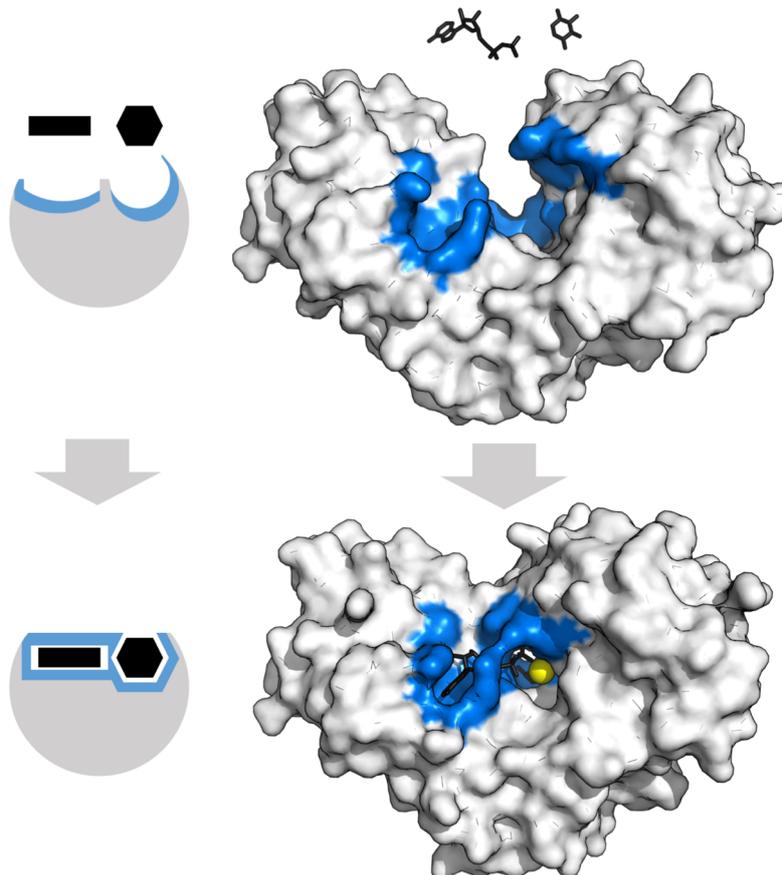
Une **enzyme** est une protéine existant naturellement dans les cellules des organismes vivants qui catalyse sélectivement certaines réactions chimiques indispensables au fonctionnement de la cellule.

Qu'est-ce qu'une protéine ?

Quelle est sa conformation ? Quels sont les facteurs conduisant à la conformation privilégiée ? (exemple document 2, hexokinase)



Site actif d'une enzyme (en bleu ici), exemple d'un **complexe enzyme-substrat** : Une enzyme possède généralement une très haute sélectivité, c'est-à-dire que seules certaines molécules (appelées **substrats**) ont la faculté de pouvoir se fixer sur le site actif (pour quelles raisons ?..), et cela catalyse des réactions très spécifiques.



Remarque : différents modèles ont été proposés pour rendre compte de cette association enzyme-substrat :

- modèle d'association clé/serrure de Fisher (1894)...

- puis modèle de Koshland (1958), où le site actif de l'enzyme a plutôt une forme proche de l'état de transition de la réaction à catalyser...

b) Le modèle cinétique de Michaelis-Menten, 1913 (exercice 5)

Le modèle le plus utilisé pour rendre compte des propriétés cinétiques de la catalyse enzymatique a été proposé par Leonor Michaelis et Maud Menten en 1913.

Il n'est pas indispensable de retenir par cœur le modèle, mais il faut savoir résoudre cinétiquement le mécanisme dans le cadre d'un exercice très classique, comme l'exercice 5.