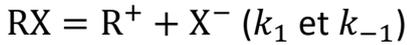


e) Exercice, étude cinétique

Schéma de résolution :



Pour simplifier, on admet que la déprotonation est quasi instantanée et non renversible, on s'intéresse à $v_2 = k_2[R^+][H_2O]$.

On peut alors appliquer l'AEQS à R^+ : $\frac{d[R^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_{-2} \stackrel{\text{AEQS}}{\Rightarrow} v_1 + v_{-2} \approx v_2 + v_{-1}$

Réactions qui le créent : v_1 et v_{-2} : k_1 doit être assez proche de k_{-2} vu les profils, mais $[ROH_2^+] \ll [RX]$... on néglige donc v_{-2} devant v_1 sans problème.

$$\Rightarrow v_1 \approx v_2 + v_{-1}$$

Réaction qui détruisent le carbocation : attaque par deux nucléophiles concurrents : X^- et H_2O .

Écrire l'expression générale de v_{-1} et v_2 , en déduire $[R^+]$ et donc l'expression de v_2 .

$$\Rightarrow k_1[RX] \approx k_2[R^+][H_2O] + k_{-1}[R^+][X^-]$$

$$\Rightarrow [R^+] = \frac{k_1[RX]}{k_{-1}[X^-] + k_2[H_2O]}$$

$$\Rightarrow v_2 = \frac{k_1 k_2 [RX] [H_2O]}{k_{-1} [X^-] + k_2 [H_2O]}$$

(Rq: la concentration $[H_2O]$ intervient également indirectement dans les valeurs des k_i car ces dernières dépendent de la nature du solvant dont l'eau fait partie)

Conclusion : La loi est complexe (sans ordre) à cause de la compétition entre les deux nucléophiles.

A priori, $k_{-1} > k_2$ car H_2O est un nucléophile faible, mais dans le cas où $[X^-] \ll [H_2O]$ (valable car l'eau est le solvant, à moins qu'on ait ajouté du X^- dans le milieu), la relation se simplifie et on retrouve un ordre 1 par rapport à RX .

$$\Rightarrow \boxed{v_2 \approx k_1[RX]}$$