

Travaux dirigés : Cinétique chimique et mécanismes réactionnels

Lycée du Parc – Cours assuré par C. ROIZARD
clement.roizard@ens-lyon.fr

Première partie

Exercices basiques

1 Exercice 1 : Hydrochloration

On considère la réaction suivante : $C_6H_{10} + HCl \rightarrow C_6H_{11}Cl$. On donne le résultats d'un certain nombre d'expérience en FIGURE 1.

Expérience	Concentration initiale en C_6H_{10} (mol.L ⁻¹)	Concentration initiale en HCl (mol.L ⁻¹)	Vitesse initiale (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,587	0,285	30,8
2	0,587	0,336	40,2
3	0,587	0,410	59,8
4	0,587	0,560	111,6
5	0,391	0,560	74,3
6	0,196	0,560	37,2

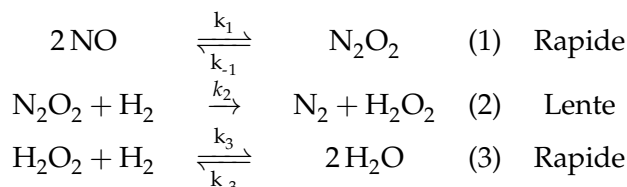
FIGURE 1

A partir de ces expériences, déterminer les ordres partiels en chacun des réactifs, l'ordre global puis la constante de réaction.

2 Exercice 2 : Réduction du monoxyde d'azote

On considère la réaction de réduction du monoxyde d'azote en présence de dihydrogène en diazote.

1. Proposer l'équation bilan de cette réaction.
2. Cette écriture est-elle un acte élémentaire ?
3. On suppose le mécanisme suivant :



Écrire la loi de vitesse d'apparition de chaque espèce.

4. Exprimer la concentration en N_2O_2 en fonction de celle en NO.
5. Donner l'ordre partiel de réaction du dihydrogène et du monoxyde d'azote.

3 Exercice 3 : Saponification du nitrobenzoate d'éthyle

On mesure le temps de demi-réaction de la réaction d'hydrolyse basique du nitrobenzoate d'éthyle, noté A, pour différentes concentrations initiales en A.

$[A]_0$ en $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,75
$t_{1/2}$ en s	240	270	300	345	400	450

1. Pourquoi peut-on affirmer que la réaction n'est pas du premier ordre ?
2. Montrer que $t_{1/2}$ est proportionnel à l'inverse de la concentration initiale.
3. En déduire l'ordre de la réaction et la constante de vitesse avec l'unité appropriée.

Deuxième partie

Exercices moyens

1 Exercice 1 : Mutarotation du glucose

Les oses présentent deux formes possibles, α ou β , comme par exemple pour le glucopyranose en FIGURE 2. On souhaite étudier l'équilibre entre ces deux isomères donné ci dessous. Pour étudier cette réaction, on introduit dans une fiole jaugée de 100mL 60 mL d'eau, 10 g de α glucopyranose cristallisé, noté α dans la suite. On agite jusqu'à dissolution complète. puis on ajoute 10 mL d'acide chlorhydrique, qui jouera le rôle de catalyseur, a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. On complète alors la fiole jusqu'au trait. On note C_0 la concentration totale en glucopyranose. On note x la concentration en la forme β . On donne les pouvoirs rotatoires spécifiques : $[\theta]_{\alpha} = 20,2 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ et $[\theta]_{\beta} = 3,37 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

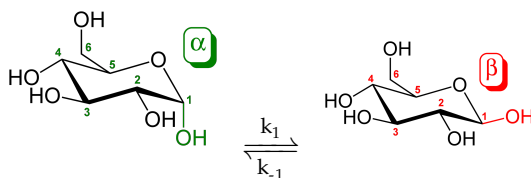


FIGURE 2 – Équilibre d'isomérisation des deux formes du glucopyranose

1. Donner la relation d'isomérisation entre les deux formes citées.
2. Expliquer l'ordre des additions dans la fiole jaugée.
3. A quelle moment la réaction démarre-t-elle selon vous ?
4. La réaction de mutarotation peut être étudiée par polarimétrie. Expliquer pourquoi. Donner l'expression de l'angle de rotation θ mesuré par polarimétrie.
5. On précise que la cuve de polarimétrie fait 20 cm de long. On indicera par un o une grandeur à l'état initial et par eq une grandeur à l'équilibre. Calculer alors $\frac{\theta - \theta_{eq}}{\theta_o - \theta_{eq}}$ en fonction de x et x_{eq} .
6. Calculer x_{eq} en utilisant des données du tableau de la FIGURE 3.
7. Exprimer la vitesse d'apparition de la forme β en fonction de x , C_0 , k_1 et k_{-1} .
8. En déduire l'équation différentielle vérifiée par x et la mettre sous la forme :

$$a * \frac{dx}{dt} + x = b$$

Préciser a et b.

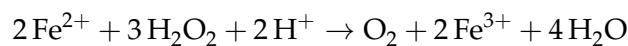
9. Montrer qu'une fonction du type $x = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} + C * e^{-(k_1+k_{-1}) * t}$ est solution de l'équation différentielle et en déduire la constante C. En déduire la régression linéaire à effectuer pour trouver a. Déterminer ainsi cette constante grâce au tableau de la FIGURE 3.
10. En déduire la valeur des constantes de vitesse.

Temps (min)	2	5	10	15	30	60	∞
$\theta(^{\circ})$	21,9	21,1	19,9	18,8	16,3	13,2	10,1

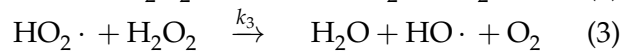
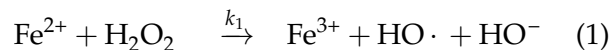
FIGURE 3

2 Exercice 2 : Décomposition du peroxyde d'hydrogène

On considère la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène :



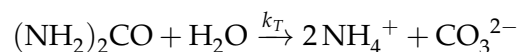
On propose le mécanisme suivant :



1. En notant v_i la vitesse de l'étape i , donner pour chaque étape le lien entre la vitesse et les concentrations de réactif.
2. Faire le bilan de production des réactifs mis en jeu, c'est à dire relier l'évolution de la concentration de ces réactifs en fonction des vitesses des étapes.
3. Expliquer ce qu'est l'AEQS et donner les relations que l'on peut obtenir ici.
4. En déduire la concentration des intermédiaires réactionnels en fonction des concentrations et des constantes de vitesse des autres espèces.
5. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de l'évolution de la concentration d'un seul réactif.
6. En déduire la loi de vitesse en fonction des concentrations. La vitesse admet-elle un ordre ?

3 Exercice 3 : Décomposition de l'urée

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1. Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer les ordres partiels de la réaction par des lettres p et q .
2. En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction à $T_1 = 350\text{K}$ est $k_{T_1} = 4 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$. Justifier l'ordre 1 de la réaction.
3. Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration C de l'urée.
4. Calculer la durée nécessaire t_1 pour décomposer 80% de l'urée à T_1 .
5. Exprimer k_{T_1} en fonction de l'énergie d'activation E_a et du facteur de fréquence A .

- L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer k_{T_2} la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 300 \text{ K}$ et t_2 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
- En présence d'une enzyme, l'uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à T_2 devient $k'_{T_2} = 3.10^4 \text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?
- Donner l'expression de l'énergie d'activation E'_a en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de E'_a .
- Proposer, sur le même graphique, un profil énergétique dans le cas catalysé et dans le cas non catalysé.

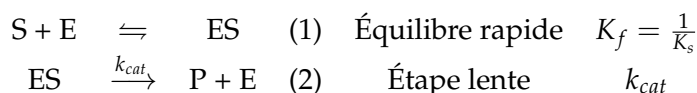
Troisième partie

Exercices difficiles

1 Cinétique enzymatique

1.1 Approximation du quasi-équilibre

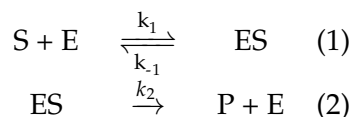
La vitesse d'une réaction en catalyse enzymatique, dans laquelle un substrat S est converti en un produit P, dépend de la concentration de l'enzyme E, bien que celle-ci ne subisse pas globalement de modification. On étudie la réaction de transformation d'un substrat S en un produit P en présence d'un catalyseur E. En 1913, Michaelis et Menten ont proposé un schéma simplifié en deux étapes. Ces auteurs ont fait l'hypothèse que dès l'addition de l'enzyme, il s'établit un équilibre rapide entre les formes libres de l'enzyme et du substrat (E et S) et le complexe enzyme-substrat formé (ES), appelé complexe de Michaelis-Menten, réagit ensuite avec une constante de vitesse du premier ordre k_{cat} (étape limitante). L'équilibre de dissociation du complexe enzyme-substrat est caractérisé par sa constante de dissociation K_s .



- On note $[E]_0$ la concentration initiale en enzyme. A l'aide de l'écriture de la constante de dissociation et en considérant la conservation de l'enzyme, montrer que l'on peut exprimer la vitesse v de la réaction en fonction de la concentration en substrat, de la constante K_s et de la concentration initiale en enzyme $[E]_0$. Donner l'expression de la vitesse v_{max} en fonction de k_{cat} et de $[E]_0$.
- Quelle est la limite asymptotique de v lorsque la concentration en substrat tend vers l'infini ? Retrouver par un raisonnement physique l'expression de cette limite.
- Tracer l'allure de $v = f([S])$. Comment peut-on utiliser ce graphe pour avoir accès expérimentalement à v_{max} et K_s ? Cette méthode est-elle précise ? Pourquoi ?
- Montrer que le tracé de $1/v$ en fonction de $1/[S]$ permet d'accéder plus précisément à v_{max} et K_s .

1.2 Approximation de l'état quasi-stationnaire

Briggs et Haldane ont développé un mécanisme plus général. Ils ont montré qu'il ne s'établit pas forcément pour toutes les enzymes un équilibre rapide entre les formes libres de l'enzyme et du substrat (E et S) et le complexe enzyme-substrat (ES). Dans leur modèle, après un court délai, c'est la concentration du complexe enzyme-substrat ES qui est constante.



1. Déterminer l'expression de la vitesse globale de ce schéma réactionnel, sous la forme :

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]}$$

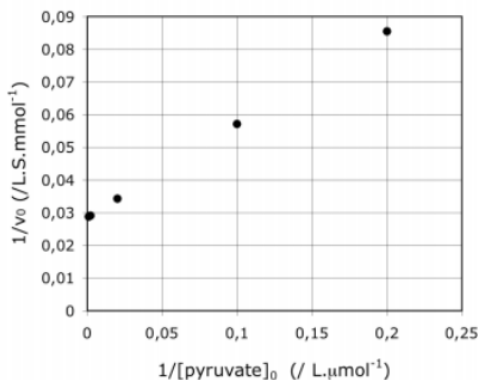
Expliciter K_M , la constante de Michaelis relative au substrat, et v_{max} en fonction des constantes de vitesse du modèle de Briggs et Haldane.

2. Dans quel cas les constantes K_M et K_S sont-elles égales ?

En pratique, il n'est pas toujours aisé de connaître la concentration en substrat libre $[S]$ dans solution. Afin de déterminer expérimentalement K_M et v_{max} , on effectue alors une série de mesure de la vitesse initiale pour différentes concentrations choisies en substrat.

3. Quelles sont les hypothèses et conditions expérimentales à vérifier pour que cette méthode soit valide ?
4. Le produit P est la seule espèce présente à absorber la lumière à une longueur d'onde λ_0 située dans le visible. Proposer un protocole expérimental détaillé permettant de déterminer K_M et v_{max} .

Pour le couple enzyme-substrat étudié, c'est-à-dire le flavocytochrome b2 et pyruvate, on réalise une série de mesures de vitesse de réaction initiale en fonction de diverses concentrations initiales choisies en pyruvate :



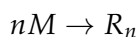
5. Déterminer graphiquement K_M et v_{max} .

2 Cinétique de polymérisation

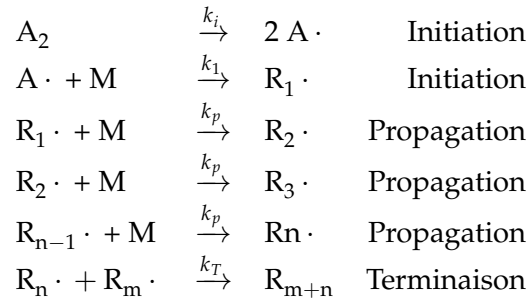
Dans une réaction de polymérisation, une molécule M appelée monomère, réagit sur elle-même pour donner une chaîne, appelée polymère. Dans certains cas, il y a également libération de petites molécules. La réaction peut se schématiser sous la forme :



Ou encore :



Dans le cas où M est la molécule de styrène, on peut obtenir du polystyrène en mettant M en solution dans un solvant approprié en présence d'un amorceur A. On propose le mécanisme en chaîne suivant :



1. Exprimer v_i en fonction de k_i et $[A]$.
2. Exprimer la vitesse de disparition de M en fonction de v_i , k_p , $[M]$, et de sommes sur les concentrations en chaînes.
3. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à tous les intermédiaires $R_m \cdot$, montrer que :

$$-\frac{d[M]}{dt} = B\sqrt{v_i}[M]^n + v_i$$

On supposera que la concentration des chaînes $R_m \cdot$ est très petite quand m devient très grand. Donner la valeur de n, et expliciter B en fonction des constantes de vitesse.

4. En pratique, v_i est négligeable devant l'autre terme. Que devient la loi de vitesse ?
5. Dans une première série d'expériences, on introduit de l'amorceur à la concentration $[A]_0$ dans du styrène pur. On mesure la vitesse initiale de disparition du monomère :

$[A]_0$ en mol.L ⁻¹	0,01	0,04	0,0786	0,16
$-\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_0$ en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	0,40	0,80	1,16	1,64

Ces résultats sont-ils en accord avec l'expression théorique ?

6. Dans une seconde série d'expériences, du styrène en solution dans le benzène est mis en présence de A. On mesure les vitesses initiales de disparitions du monomère pour des concentrations initiales en M variables et pour des concentrations initiales en A toujours identiques. On obtient les résultats suivants ($[M]_0$ en mol.L⁻¹ et en mol.L⁻¹.s⁻¹).

$[M]_0$ en mol.L ⁻¹	3,1	5,8	8,4
$-\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_0$ en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	1×10^{-5}	$1,92 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-5}$

Ces résultats sont-ils en accord avec l'expression théorique ?