

Cinétique chimique et mécanismes réactionnels

Exercices

Thibault Fogeron

Pour toute question n'hésitez pas à me contacter à l'adresse mail suivante :

thbault.fogeron@ens-lyon.fr

Exercices moyens

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 donnés 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 de jauge. On note C_0 la concentration totale en glucopyranose. On note x la concentration en la forme β . On donne les pouvoirs rotatoires spécifiques : $[\theta]_{\alpha} = 20,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ et $[\theta]_{\beta} = 3,37 \text{ mol.L}^{-1}.\text{dm}^{-1}$.

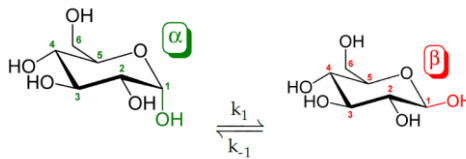


Figure 1 : – Équilibre d'isomérisation des deux formes du glucopyranose

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 0 une grandeur à l'état initial et par eq une grandeur à l'équilibre. Calculer alors $\frac{\theta - \theta_{eq}}{\theta_0 - \theta_{eq}}$ en fonction de x et x_{eq} .
6. Calculer x_{eq} en utilisant des données du tableau en fin d'exercice.
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 $x = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} C_0 + C \exp(-(k_1 + k_{-1}) * t)$ est solution de l'équation différentielle et en déduire la constante C. En déduire la régression linéaire à effectuer pour trouver a.

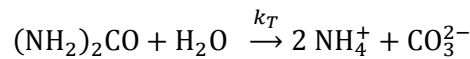
Déterminer ainsi cette constante grâce au tableau de données

10. En déduire la valeur des constantes de vitesse.

| | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|----------|
| Temps (min) | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | ∞ |
| θ (°) | 21.9 | 21.1 | 19.9 | 18.8 | 16.3 | 13.2 | 10.1 |

Exercice 2 : Décomposition de l'urée

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



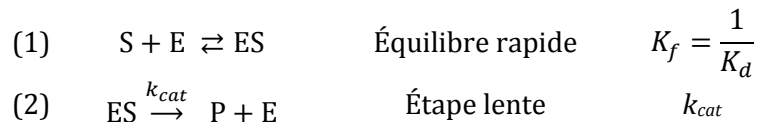
1. Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer les ordres partiels de la réaction par des lettres p et q.
2. En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction à $T_1 = 350 \text{ K}$ est $k_{T_1} = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier l'ordre 1 de la réaction.
3. Exprimer la loi de vitesse 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
6. L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 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.
7. 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 ?
8. 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 .
9. Proposer, sur le même graphique, un profil énergétique dans le cas catalysé et dans le cas non catalysé.

Exercices difficiles

Exercice 3 : Cinétique enzymatique

Approximation du quasi-équilibre

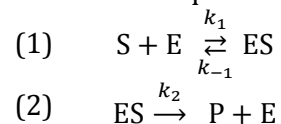
La vitesse d'une réaction en catalyse enzymatique, dans laquelle un substrat S est converti en un produit P, dépend de la concentration de l'enzyme E, bien que celle-ci ne subisse pas globalement de modification. On étudie la réaction de transformation d'un substrat S en un produit P en présence d'un 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 .



1. 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 $[E]_0$.
2. 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.
3. 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 ?
4. Montrer que le tracé de $1/v$ en fonction de $1/[S]$ permet d'accéder plus précisément à v_{max} et K_s .

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 :

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

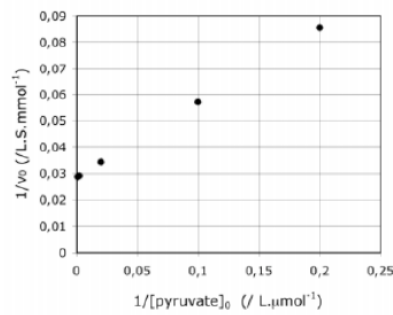
Expliciter K_M , la constante de Michaelis relative au substrat, et v_{max} en fonction des constantes de vitesse du modèle de Briggs et Haldane.

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 :



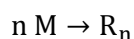
5. Déterminer graphiquement K_M et v_{max} .

Exercice 4 : Cinétique de polymérisation

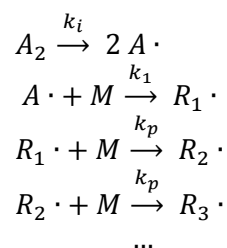
Dans une réaction de polymérisation, une molécule M appelée monomère, réagit sur elle-même pour donner une chaîne, appelée polymère. Dans certains cas, il y a également libération de petites molécules. La réaction peut se schématiser sous la forme :

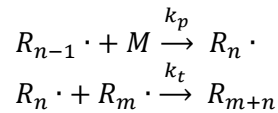


Ou encore :



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. Quel type de mécanisme a-t-on ici ? Identifier les différentes étapes.
2. Exprimer v_1 en fonction de k_i et $[A]$.
3. Exprimer la vitesse de disparition de M en fonction de v_i , k_p , $[M]$, et de sommes sur les concentrations en chaînes.
4. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à tous les intermédiaires $R_m \cdot$, montrer que :

$$-\frac{d[M]}{dt} = B \sqrt{v_1} [M]^n + v_1$$

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.

5. En pratique, v_1 est négligeable devant l'autre terme. Que devient la loi de vitesse ?
6. 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 ?

7. 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 | 3.1 | 5.8 | 8.4 |
|---|-------------|----------------|---------------|
| $-\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_0$ en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹ | 1.10^{-5} | $1,92.10^{-5}$ | $8,4.10^{-5}$ |

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