

2 – MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Plan du chapitre

1 Description d'une réaction à l'échelle moléculaire	2
1.1 Acte élémentaire	2
1.2 Molécularité	3
1.3 Vitesse d'un acte élémentaire; loi de Van't Hoff	4
1.4 Mécanismes en plusieurs actes élémentaires	5
1.5 Acte élémentaire et bilan réactionnel	8
2 Étude des mécanismes réactionnels	9
2.1 Étape cinétiquement déterminante	9
2.2 Exemple d'une réaction avec un pré-équilibre rapide	11
2.3 Exemple d'une réaction en deux actes élémentaires opposés	12
3 Catalyse et catalyseur	14
3.1 Définition et propriétés	14
3.2 Modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique	15
Exercices	18
Travaux dirigés	23

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.4.2 Modélisation microscopique : mécanismes réactionnels et lois de vitesse dans les cas simples</p> <p>Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, acte élémentaire, intermédiaire réactionnel. Molécularité d'un acte élémentaire et loi de Van't Hoff.</p> <p>Profil réactionnel.</p>	<p>Retrouver l'équation de la réaction modélisant la transformation à partir d'un mécanisme réactionnel par stades. Écrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire.</p> <p>Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé sur un profil réactionnel.</p>
<p>Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.</p> <p>Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires successifs. Notion d'étape cinétiquement déterminante.</p>	<p>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, tracer l'évolution des concentrations par résolution numérique de l'équation différentielle.</p> <p>Exprimer en terme de concentrations l'égalité des vitesses à l'équilibre dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.</p>
<p>Traitement cinétique d'un mécanisme : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation du pré-équilibre rapide.</p>	<p>Reconnaître, à partir d'informations fournies, les conditions d'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, ou de l'approximation du pré-équilibre rapide et établir la loi de vitesse de réaction à partir d'un mécanisme réactionnel. Confronter le résultat à la vitesse expérimentale.</p>

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.4.3 Catalyse, catalyseurs</p> <p>Catalyse d'une transformation, catalyseur.</p> <p>Intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel.</p>	<p>Citer les propriétés d'un catalyseur, et identifier un catalyseur d'une transformation à l'aide de données expérimentales.</p> <p>Reconnaître un catalyseur dans un mécanisme réactionnel. Mettre en évidence un effet catalytique par comparaison des profils réactionnels sans et avec catalyseur.</p>
<p>Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat. Modèle de Michaelis et Menten avec et sans inhibiteur.</p>	<p>Établir la loi de vitesse de formation d'un produit dans le cadre du modèle de Michaelis et Menten avec pré-équilibre rapide, les mécanismes avec inhibiteurs étant fournis.</p>

1 Description d'une réaction à l'échelle moléculaire

1.1 Acte élémentaire

1.1.1 Définition

Définition d'un acte élémentaire

Un **acte élémentaire** (ou étape élémentaire ou processus élémentaire) est une transformation menant d'une molécule (ou d'un groupe de molécules) à une autre molécule (ou un autre groupe de molécules), qu'il est impossible de décomposer en deux processus plus simple, autrement dit sans passage par aucune espèce intermédiaire autre que le(s) réactif(s) et le(s) produit(s).

Exemples

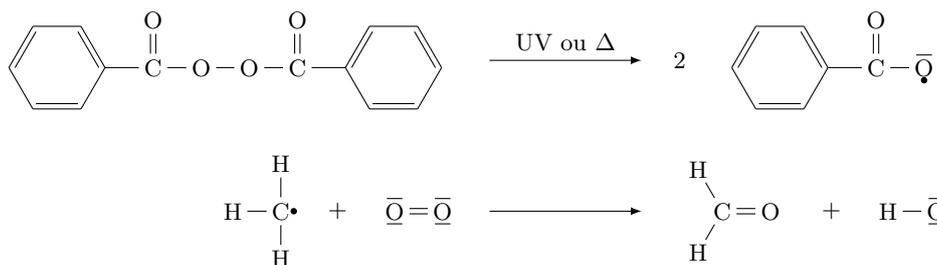
Sont des actes élémentaires :

- la rupture d'une liaison,
- la formation d'une liaison,
- la formation d'une liaison simultanément à la rupture d'une autre liaison.

Il existe quelques rares actes élémentaire mettant en jeu plus de deux liaisons.

Application 1 : s'agit-il d'actes élémentaires ?

Des deux réactions ci-dessous, lesquelles sont probablement des actes élémentaires et lesquelles ne le sont probablement pas ?

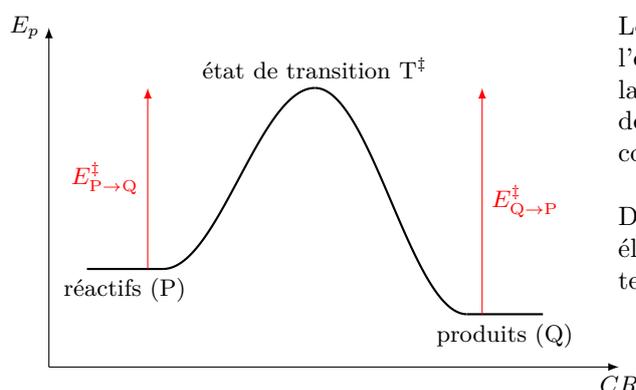


1.1.2 Aspect énergétique d'un acte élémentaire

Coordonnée de réaction

Une coordonnée de réaction est une grandeur à l'échelle moléculaire, dont la variation est directement liée à l'avancement du processus réactionnel.

Profil réactionnel



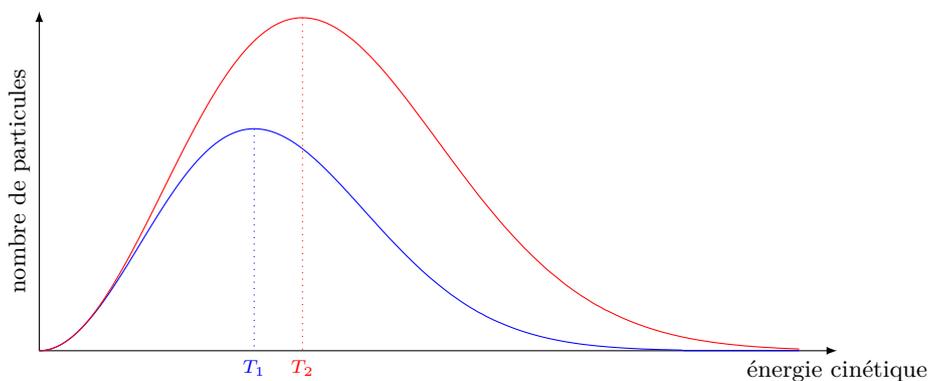
Le **profil réactionnel** est le diagramme donnant l'énergie potentielle du système à l'échelle moléculaire au cours de la transformation menant du ou des réactifs P au(x) produit(s) Q, en fonction d'une coordonnée de réaction.

Dans tous les cas, le profil énergétique d'un acte élémentaire passe par un maximum d'énergie potentielle.

État de transition et complexe activé

Le maximum d'énergie atteint est appelé l'**état de transition** du processus, noté avec un ‡.
Le système moléculaire à l'état de transition est appelé le **complexe activé**.

Probabilité pour l'acte élémentaire $P \rightarrow Q$ de se produire ?



Chemin réactionnel

Le chemin réactionnel est l'ensemble des états successifs du système lors de la transformation menant des réactifs aux produits d'un acte élémentaire.

Principe de réversibilité microscopique

Tout acte élémentaire peut se faire dans les deux sens, en suivant le même chemin réactionnel.
La probabilité de l'acte dans un sens ou dans l'autre ne dépend des barrières d'énergie $E_{P \rightarrow Q}^\ddagger$ et $E_{Q \rightarrow P}^\ddagger$.

1.2 Moléclarité

Moléclarité d'un acte élémentaire

La **moléclarité** d'un acte élémentaire est le **nombre de particules** qui réagissent effectivement au cours de cet acte. C'est nécessairement un nombre entier.

Acte élémentaire monomoléculaire

Un acte élémentaire est **monomoléculaire** = unimoléculaire = de moléclarité 1, si une molécule seule réagit.

Exemple : isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique.



Apport d'énergie :

- par un photon (activation photochimique),
- par accumulation d'énergie lors de multiples chocs avec d'autres molécules (activation thermique).

Acte élémentaire bimoléculaire

Un acte élémentaire est **binomoléculaire** = de molécularité 2, si deux molécules réagissent l'une avec l'autre au cours d'un choc.

Exemple : substitution nucléophile bimoléculaire.



Apport d'énergie : énergie cinétique lors de la collision.

Acte élémentaire de molécularité supérieure à 2

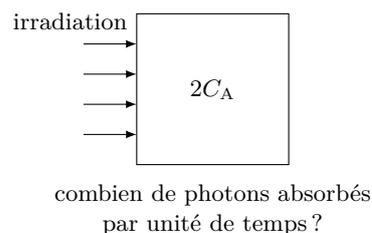
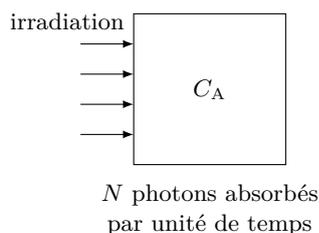
Quelques actes trimoléculaires sont connus.

Aucun acte de molécularité égale ou supérieure à 4 n'est possible.

1.3 Vitesse d'un acte élémentaire ; loi de Van't Hoff

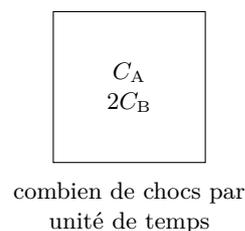
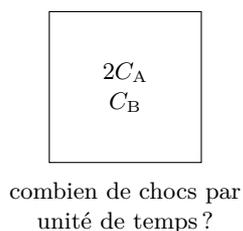
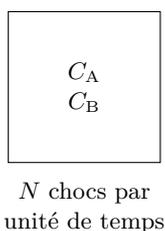
Comment s'exprime la vitesse d'un acte élémentaire en fonction des concentrations des réactifs, connaissant sa molécularité ?

Acte élémentaire monomoléculaire par activation photochimique.



Relation entre la vitesse de réaction de A et $[A]$?

Acte élémentaire bimoléculaire.



Relation entre la vitesse de réaction de A et [A] ?

Loi de Van't Hoff

Pour un acte élémentaire, l'ordre est égal à la molécularité.

Vitesse d'un acte élémentaire monomoléculaire

Un acte élémentaire monomoléculaire $A \rightarrow$ produits est du premier ordre :

$$v = k [A]$$

Vitesse d'un acte élémentaire bimoléculaire

Un acte élémentaire monomoléculaire $A + B \rightarrow$ produits est du deuxième ordre :

$$v = k [A] [B]$$

Application 2 : vitesse d'un acte élémentaire bimoléculaire

Quelle est l'expression de la vitesse d'un acte élémentaire de la forme : $A + A \rightarrow$ produits ?

Vitesse d'un acte élémentaire de décomposition thermique

La réaction $\text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Br}^\bullet(\text{g})$ peut se faire par activation thermique, c'est-à-dire que l'énergie est apportée par un choc avec une autre molécule ; il s'agit alors d'un acte élémentaire bimoléculaire.

Dans le cas où cette réaction est menée dans une enceinte ne contenant que Br_2 , comment s'exprime la vitesse de disparition de Br_2 .

Même question dans le cas où l'enceinte contient un mélange de Br_2 et d'un gaz inerte M

1.4 Mécanismes en plusieurs actes élémentaires

Réactions simples et réactions complexes

Certaines réactions, dites réactions simples, se déroulent en un seul acte élémentaire qui mène des réactifs aux produits.

Beaucoup de réactions se déroulent en plusieurs actes élémentaires successifs ou parallèles.

Application 3 : réaction simple ou complexe ?

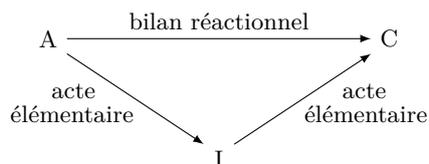
La réaction suivante peut-elle être simple ou est-elle nécessairement complexe ?



1.4.1 Intermédiaires réactionnels

Intermédiaires réactionnels

Si une réaction se déroule en plusieurs actes élémentaires successifs, il apparaît, au cours de la réaction, des espèces chimiques qui ne figurent pas dans le bilan de la réaction. Ces espèces sont les **intermédiaires réactionnels** = centres actifs.

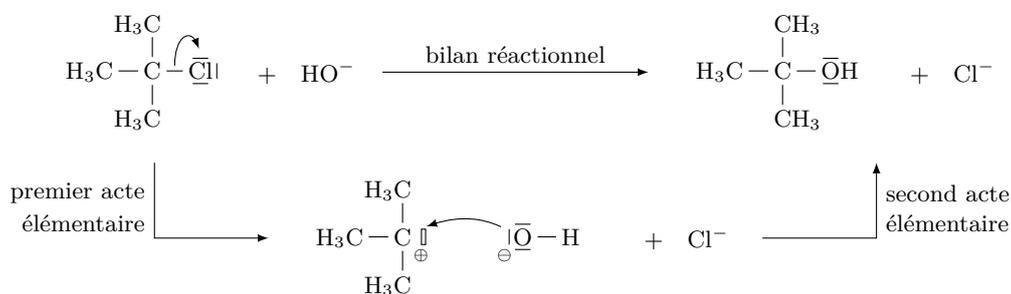


Les intermédiaires sont souvent à vie courte, mais pas toujours.

Intermédiaires ioniques

Les intermédiaires ioniques sont issus de la **rupture hétérolytique** d'une liaison, c'est-à-dire une rupture au cours de laquelle les deux électrons de la liaison sont emportés par le même atome

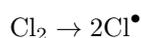
Exemple : substitution nucléophile monomoléculaire.



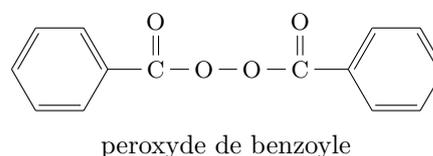
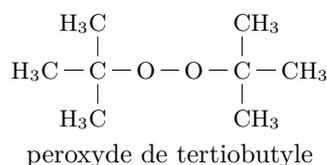
Intermédiaires radicalaires

Les intermédiaires radicalaires sont issus de la **rupture homolytique** d'une liaison, au cours de laquelle les deux électrons sont partagés entre les deux atomes.

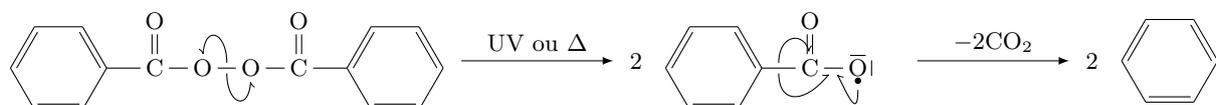
Exemple : dissociation du dichlore.



Il est courant d'introduire des radicaux dans un milieu réactionnel par dissociation d'un peroxyde.



Exemple : dissociation du peroxyde de benzoyle.

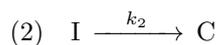
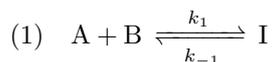


Les radicaux sont souvent très instables et réagissent très vite par transfert.

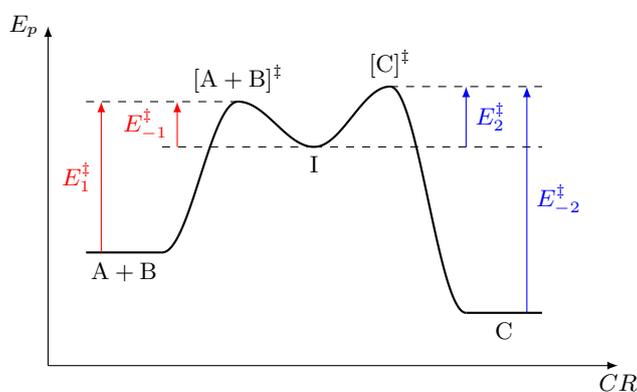


1.4.2 Profil réactionnel d'un mécanisme avec intermédiaire

Pour un mécanisme en deux étapes :



chaque étape est un acte élémentaire, dont le profil réactionnel est celui d'un acte élémentaire.



Position énergétique d'un intermédiaire réactionnel

Un intermédiaire réactionnel correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle.

Intermédiaire réactionnel et principe de réversibilité microscopique

D'après le principe de réversibilité microscopique, la réaction en sens direct et en sens inverse passent par les mêmes intermédiaires réactionnels.

Application 4 : vitesse des différents actes élémentaires

Pour le profil réactionnel ci-dessus, déterminer :

- si la réaction est plus facile dans le sens $A + B \rightarrow C$ ou dans l'autre sens ;
- quelle est l'évolution la plus probable de l'intermédiaire.

1.5 Acte élémentaire et bilan réactionnel

Soit l'acte élémentaire : $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$. Peut-on l'interpréter comme un bilan réactionnel à l'échelle macroscopique ?

Soit le bilan réactionnel : $4\text{Br}_2 \rightarrow 8\text{Br}^\bullet$. Peut-on l'interpréter comme un acte élémentaire à l'échelle moléculaire ?

Du moléculaire au macroscopique

Il est possible de déduire le bilan réactionnel macroscopique à partir de la connaissance de son mécanisme.

Du macroscopique au moléculaire ?

Il est impossible déterminer le mécanisme d'une réaction à partir de la seule connaissance de son bilan macroscopique.

Application 5 : bilan réactionnel et acte élémentaire

Pour la réaction d'équation-bilan : $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$, la loi de vitesse déterminée expérimentalement est : $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$.

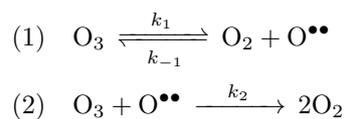
Est-ce une réaction simple (en un seul acte élémentaire) ?

Obtenir le bilan à partir d'un mécanisme

Le bilan réactionnel s'obtient en combinant les actes élémentaires du mécanisme de sorte à éliminer les intermédiaires réactionnels.

Exemple

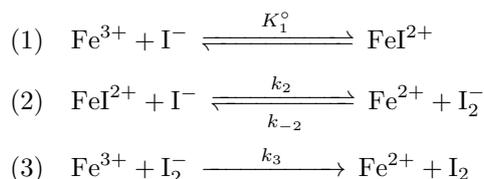
La décomposition de l'ozone se fait, dans certaines conditions, selon le mécanisme suivant.



Retrouver le bilan réactionnel.

Application 6 : bilan réactionnel à partir du mécanisme

Dans le mécanisme suivant, identifier les intermédiaires réactionnel, puis déterminer le bilan réactionnel.



2 Étude des mécanismes réactionnels

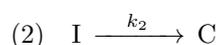
Vitesse macroscopique et mécanisme d'une réaction

Connaissant le mécanisme d'une réaction, on peut en déduire la vitesse macroscopique de la réaction (formation d'un produit ou disparition d'un réactif).

Intérêt : la comparaison de la vitesse expérimentale et de celle déduite du mécanisme permet de valider ou d'invalidier celui-ci.

2.1 Étape cinétiquement déterminante

Soit une réaction de bilan $A \rightarrow C$, se déroulant selon un mécanisme comportant deux actes élémentaires successifs et mettant en jeu un intermédiaire I :



- Comment s'expriment les vitesses de (1) et de (2) ?
- Comment relier la vitesse de formation de C à v_2 et v_1 ?
- Comment est la vitesse de formation de C par rapport à la vitesse de formation de I ?

Si (1) est plus facile que (2).

- Comment est k_2 par rapport à k_1 ?
- Comparer la vitesse à laquelle I se forme dans (1) et la vitesse à laquelle I est consommé dans (2).
- La quantité de I est-elle notable dans le milieu ?
- Que vaut la vitesse de formation de C ?

Si (2) est plus facile que (1).

- Comment est k_2 par rapport à k_1 ?
- Comparer la vitesse à laquelle I se forme dans (1) et la vitesse à laquelle I est consommé dans (2).
- La quantité de I est-elle notable dans le milieu ?
- Que vaut la vitesse de formation de C ?

Étape cinétiquement déterminante

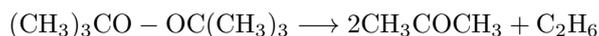
On appelle **étape cinétiquement déterminante** ou **cinétiquement limitante** d'un mécanisme l'étape la plus difficile. Sa vitesse limite la vitesse de formation des produits qui se forment après elle dans le mécanisme.

Utilisation pour la détermination de la vitesse d'une réaction

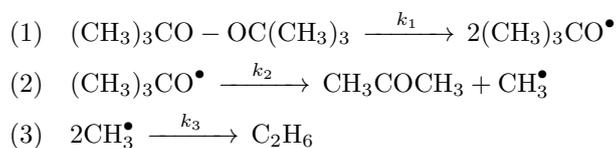
Si l'étape cinétiquement déterminante est identifiée, on peut faire l'approximation que la vitesse de tous les actes élémentaires postérieurs sont égales à celle de l'étape limitante.

Attention ! ceci n'est valable que pour les mécanismes assez simples dans lesquels les étapes s'enchainent les unes à la suite des autres, sans bifurcation et sans retour en arrière.

Exemple : décomposition thermique du peroxyde de tertibutyle fournit de la propanone et de l'éthane, de bilan :



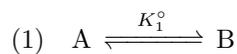
Expérimentalement, la cinétique est du premier ordre. Mécanisme proposé :



- Retrouver le bilan à partir du mécanisme.
- Identifier l'étape cinétiquement déterminante.
- Par quoi les vitesses de formation de la propanone CH_3COCH_3 et de l'éthane C_2H_6 sont-elles limitées ?
- Exprimer la vitesse de formation de la propanone et de l'éthane, et comparer avec les données expérimentales.

2.2 Exemple d'une réaction avec un pré-équilibre rapide

Soit une réaction de bilan $A \rightarrow C$, se déroulant selon un mécanisme comportant deux actes élémentaires successifs dont le premier est un équilibre qui s'établit rapidement par rapport à la vitesse de l'acte élémentaire (2) :

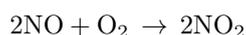


- Que dire de la vitesse à laquelle B apparaît dans (1) par rapport à la vitesse à laquelle B disparaît dans (2).
- Si (2) consomme un peu de B, comment (1) évolue-t-il ?
- Peut-on dire que (1) est à l'équilibre ?

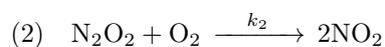
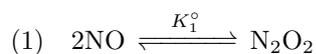
Pré-équilibre rapide

Si le premier acte d'un mécanisme est un équilibre qui s'établit rapidement par rapport aux actes élémentaires postérieurs, alors on peut faire l'approximation que $Q = K^\circ$ à tout instant pour ce pré-équilibre.

Exemple : oxydation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO₂ par le dioxygène, d'équation-bilan :



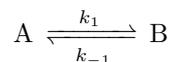
Expérimentalement, la cinétique est d'ordre 3. Mécanisme proposé, avec un pré-équilibre rapide :



Exprimer la vitesse d'apparition de NO₂.

2.3 Exemple d'une réaction en deux actes élémentaires opposés

Soit une réaction simple en un seul acte élémentaire pouvant se dérouler dans les deux sens :



- Comment s'expriment les vitesses des actes (1) et (-1) ?
- Comment s'exprime la vitesse d'apparition de B ? la vitesse de disparition de A ?
- Qu'arrive-t-il au bout d'un temps très long ? Que dire des vitesses des deux actes ?

Réaction renversible

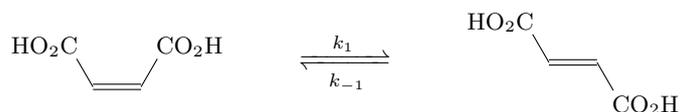
Pour une réaction renversible de la forme : $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, alors :

$$v_{\text{app B}} = v_{\text{disp A}} = v_1 - v_{-1}$$

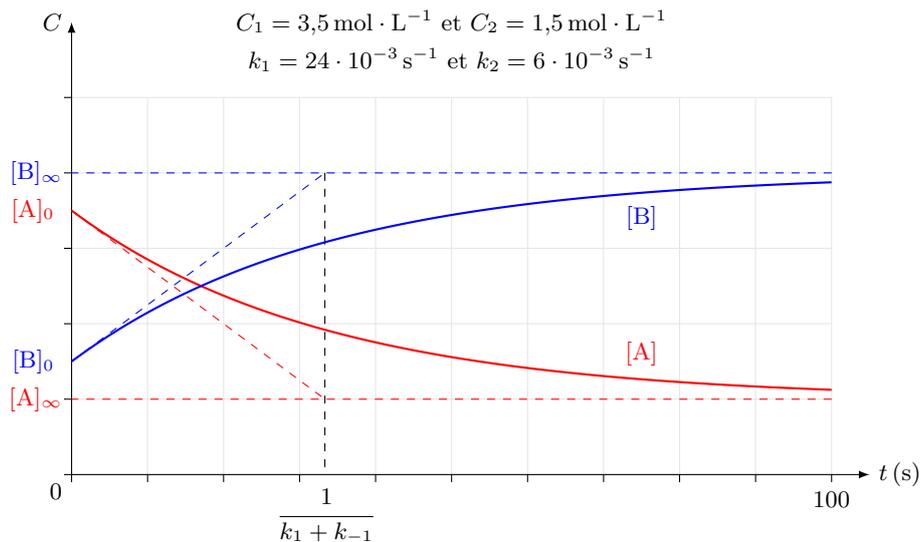
État d'équilibre

L'état d'équilibre correspond à l'égalité des vitesses des deux actes opposés. Cette égalité permet de relier la constante d'équilibre K° aux constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

Exemple : isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique.



Établir l'équation différentielle vérifiée par l'avancement pour des concentrations initiales C_1 et C_2 .



Application 7 : résolution par la méthode d'Euler

Montrer que, pour un pas temporel Δt suffisamment petit, les valeurs successives de l'avancement y , indexées par un indice j , et débutant à une valeur $y_0 = 0$, sont données par :

$$y_{j+1} \approx y_j \times [1 - (k_1 + k_2) \Delta t] + (k_1 C_1 - k_2 C_2) \times \Delta t$$

avec comme notation k_2 au lieu de k_{-1} .

Quelle est la constante de temps τ du phénomène ? Au bout de combien de temps est-on à l'équilibre.

Écrire un programme Python permettant calculer puis de tracer l'évolution de y , $[A]$ et $[B]$, en choisissant de calculer 100 points par intervalle de temps de τ et jusqu'à arriver à l'équilibre. On prendra les valeurs numériques de la courbe ci-dessus.

3 Catalyse et catalyseur

3.1 Définition et propriétés

Catalyse et catalyseur

La **catalyse** est l'augmentation de la vitesse d'une réaction par l'action d'une espèce chimique appelée **catalyseur** n'apparaissant pas dans le bilan réactionnel.

Inhibition

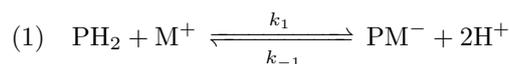
On parle d'**inhibition**, ou de catalyse négative, lorsque la vitesse d'une réaction est diminuée par l'action d'une espèce chimique, l'**inhibiteur**, n'apparaissant pas dans le bilan réactionnel.

Mécanisme réactionnel et catalyseur

Le catalyseur participe au mécanisme, mais il n'apparaît pas dans le bilan réactionnel : il est donc consommé puis régénéré au cours du processus.

Exemple

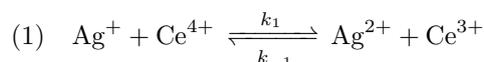
Soit le mécanisme de la métallation par un cation d'un métal M d'une porphirine notée PH₂.



Quel est le bilan ? Identifier le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel.

Application 8 : catalyseur et intermédiaire

L'ion thallium Tl⁺ peut être oxydé par l'ion cérium Ce⁴⁺, selon une réaction de mécanisme :



Quel est le bilan ? Identifier le catalyseur et le ou les intermédiaire(s) réactionnel(s).

Quantité de catalyseur ?

- Le catalyseur étant régénéré, il peut agir en faible quantité : chaque molécule de catalyseur peut agir plusieurs fois.
- En pratique : plus il y a de catalyseur, plus la réaction est rapide.
- Les molécules de catalyseurs peuvent subir des dégradations intempestives qui obligent à en augmenter les quantités.

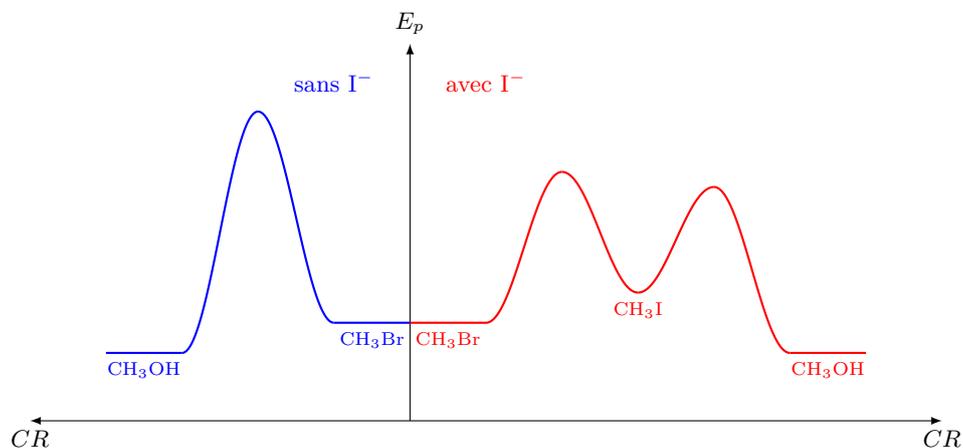
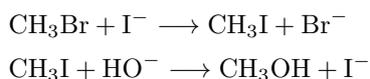
Mode d'action d'un catalyseur à l'échelle moléculaire

Un catalyseur **modifie le mécanisme** de la réaction, en remplaçant une étape élémentaire difficile, c'est-à-dire dont l'état de transition est élevé en énergie, par des étapes élémentaires plus faciles, mettant en jeu des états de transition plus bas en énergie.

Exemple de la substitution nucléophile bimoléculaire, réaction simple en un seul acte élémentaire :



La réaction est catalysée par les ions iodure, selon le mécanisme :



Catalyseur et réversibilité microscopique

La présence d'un catalyseur abaissant les états de transition, le catalyseur facilite le processus réactionnel dans les deux sens.

3.2 Modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique

Enzyme

Une enzyme est un catalyseur biologique caractérisé par un **site actif** au sein duquel la réaction a lieu.

Une enzyme est un catalyseur

Une enzyme a toutes les caractéristiques d'un catalyseur :

- elle ne participe pas au bilan,
- elle peut agir un très grand nombre de fois successivement,
- elle permet un chemin réactionnel passant par un état de transition plus bas en énergie,
- elle facilite la réaction dans les deux sens.

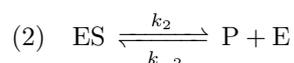
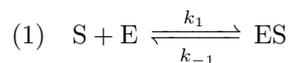
Spécificité d'une enzyme

Du fait de la géométrie du site actif, la catalyse enzymatique est généralement :

- chimiosélective (et même parfois spécifique d'une seule molécule),
- régiosélective,
- stéréosélective, et même souvent énantiosélective.

Le site actif est optimisé pour stabiliser le complexe activé.

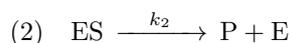
Soit la réaction : $S \xrightleftharpoons{\text{cat : E}} P$, catalysée par l'enzyme E. Le modèle le plus simple est le suivant :



Modèle de Michaelis et Menten

Le modèle de Michaelis et Menten repose sur deux hypothèses :

- l'acte (1) est un pré-équilibre rapide,
- au début de la réaction, il n'y a pas de produit et on peut négliger l'acte (-2).



Détermination de la vitesse de formation du produit

La vitesse de formation de P est :

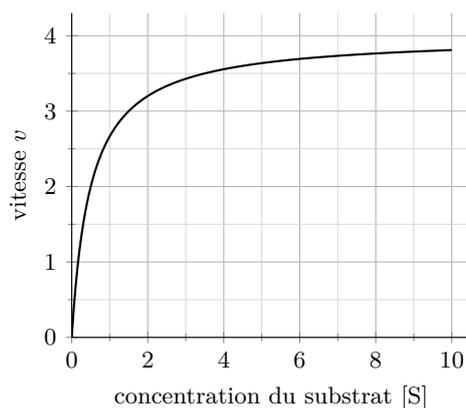
$$v_{\text{app P}} = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]} \quad \text{avec} \quad V_m = k_2[E]_0 \quad \text{et} \quad K_m = \frac{1}{K_1^\circ}$$

La résolution invoque :

- les propriétés du pré-équilibre rapide,
- la conservation de la quantité totale $[E]_0$ d'enzyme.

Démonstration (à connaître)

Exemple : transformation du pyruvate en lactate, catalysée par l'enzyme flavocytochrome b2.



Signification de V_m

V_m est la valeur maximale de la vitesse par rapport à la concentration en substrat.

Démonstration et justification (à connaître)

Détermination graphique de K_m

Le point correspondant à $v = V_M/2$ permet d'avoir accès à K_m .

Démonstration (à connaître)

Traitement cinétique

Le tracé de $1/v_0$ en fonction de $1/[S]$ permet de vérifier le modèle et de déterminer ses caractéristique.

Démonstration (à connaître)

Exemple : transformation du pyruvate en lactate, catalysée par l'enzyme flavocytochrome b2.

$[\text{pyruvate}]_0$ (mmol · L ⁻¹)	5	10	50	500	1000
v_0 (mmol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	11,7	17,5	29,2	34,3	34,7

Exercices

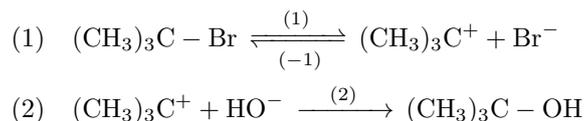
Application du cours

Exercice 1 : analyse d'un mécanisme de S_N1

On considère la réaction de substitution nucléophile monomoléculaire d'équation-bilan :



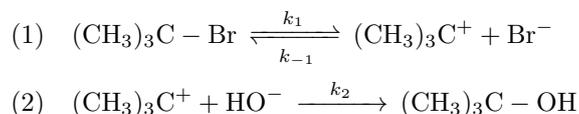
Le mécanisme proposé est le suivant :



1. S'agit-il d'une réaction simple ?
2. Identifier le ou les intermédiaire(s) réactionnel(s). De quel type d'intermédiaire s'agit-il ? Retrouver le bilan réactionnel à partir du mécanisme.
3. Quel est la molécularité de chacun des actes élémentaires ? Donner les expressions de leurs vitesses.

Exercice 2 : étape cinétiquement déterminante

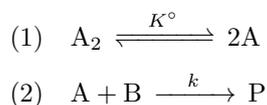
On reprend le mécanisme de l'exercice précédent :



1. Quelle est l'espèce la plus instable parmi celles mises en jeu au cours de la réaction ?
2. En déduire l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.
3. Quelle est la vitesse de cette étape ?

Exercice 3 : mécanisme mettant en jeu un équilibre

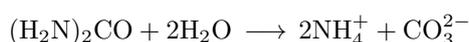
On considère le mécanisme suivant, dans lequel l'espèce A est un intermédiaire réactionnel. Le processus (1) est un équilibre qui s'établit très rapidement.



1. Identifier le ou les réactif(s) et le ou les produit(s) de la réaction. Retrouver l'équation-bilan de la réaction.
2. Écrire l'expression de la constante d'équilibre K° de (1).
3. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante ? En déduire comment définir la vitesse de la réaction.
4. Établir l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de K° et k . Quel est l'ordre de la réaction ?

Exercice 4 : influence d'un catalyseur sur l'énergie d'activation

On étudie la décomposition de l'urée en carbonate d'ammonium en solution aqueuse selon la réaction :



1. Définir la vitesse de décomposition de l'urée, notée U .
2. En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction, à $T_1 = 350\text{ K}$, est $k_1 = 4,0 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. Justifier que la réaction soit d'ordre 1.
3. On note C_0 la concentration initiale de l'urée. Etablir la loi cinétique, et calculer la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à 350 K.
4. 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 la constante de vitesse k_2 la réaction à $T_2 = 300\text{ K}$, et la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
5. En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse à T_2 devient $k'_2 = 3,0 \cdot 10^4\text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction? Calculer l'énergie d'activation E'_a de la réaction en présence d'uréase, en supposant que le facteur de fréquence est le même qu'en l'absence d'uréase.

Exercice 5 : catalyse d'oxydoréduction

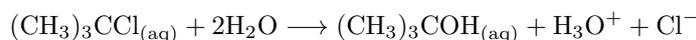
La réaction de réduction des ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ par les ions Mn^{2+} est catalysée par les ions argent Ag^+ .

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction. Les couples oxydoréducteurs en présence sont $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Sachant que le couple de l'argent mis en jeu est $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, écrire les deux réactions mises en jeu en présence du catalyseur. Comment retrouver l'équation-bilan?

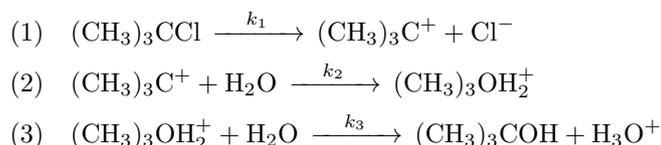
Entraînement

Exercice 6 : hydrolyse du chlorure de tertio-butyle (d'après ENSTIM 1996)

On étudie la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane dans l'eau, d'équation-bilan :



On constate expérimentalement que la réaction est du premier ordre par rapport au 2-chloro-2-méthylpropane. Le mécanisme proposé est le suivant :



L'étape (1) est difficile par rapport aux étapes (2) et (3). Déterminer la loi de vitesse qu'implique ce mécanisme. Permet-il d'expliquer la cinétique observée pour cette réaction?

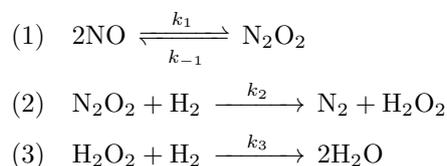
, Exercice 7 : réduction du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote est réduit en diazote par le dihydrogène en phase gazeuse selon le bilan :



1. Expliquer pourquoi cette réaction n'est pas une réaction simple.

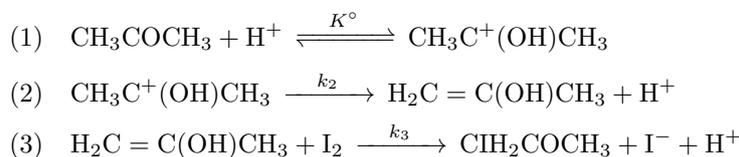
Le mécanisme suivant a été proposé :



2. Sachant que l'étape (1) est un équilibre qui s'établit facilement, et que l'étape (3) est nettement plus facile que l'étape (2), établir la loi de vitesse.

Exercice 8 : mécanisme de l'iodation de la propanone (d'après banque G2E 2003)

Le mécanisme de l'iodation de la propanone en milieu acide est le suivant :

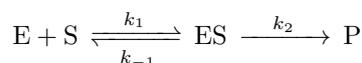


L'étape (1) est un équilibre rapide de constante d'équilibre K° . L'étape (2) est lente, et l'étape (3) est rapide.

1. Donner le bilan de la réaction. Quel est le rôle joué par l'ion H^+ ?
2. En faisant des approximations légitimes, établir la loi de vitesse d'apparition de l'iodopropanone découlant de ce mécanisme. Préciser les ordres partiels de la réaction et l'ordre global.
3. Commenter l'influence des deux réactifs I_2 et H^+ sur la vitesse de la réaction.

Exercice 9 : modèle de Michaelis et Menten de catalyse enzymatique

Dans les systèmes vivants, la transformation d'une molécule S en produit P est catalysée par une enzyme E. Il se forme un complexe ES entre l'enzyme et le substrat. Le modèle le plus simple de réaction enzymatique, est le modèle de MICHAELIS et MENTEN, valable dans les premiers instants de la réaction :



1. Justifier qu'on puisse négliger l'acte élémentaire (-2) au début de la réaction.
2. Écrire l'équation exprimant la conservation de l'enzyme.
3. En appliquant les hypothèse du modèle de Michaelis et Menten, montrer que la vitesse initiale v_i de la réaction peut s'écrire :

$$v_i = \frac{V_M [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$$

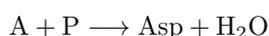
Donner les expressions de V_M et K_M en fonction de $[\text{E}]_0$, concentration initiale de l'enzyme, et des constantes de vitesse.

4. Montrer que le paramètre V_M représente la valeur maximale de la vitesse initiale de la réaction. Justifier l'existence de ce maximum de la vitesse.
5. Représenter qualitativement la courbe donnant l'évolution de v_i en fonction de $[\text{S}]$.
6. Deux méthodes classiques sont utilisées pour déterminer les valeurs de V_M et K_M :
 - représenter $1/v_i$ en fonction de $1/[\text{S}]$ (linéarisation de LINEWEAVER et BURKE,
 - représenter $v_i/[\text{S}]$ en fonction de v_i (linéarisation de EADIE et HOFSTEE).

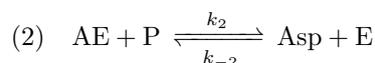
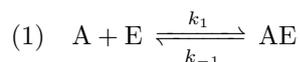
Montrer comment ces méthodes permettent de déterminer expérimentalement V_M et K_M .

Exercice 10 : synthèse catalysée de l'aspartame (d'après agrégation de physique 2001)

La thermolysine est une enzyme (notée E) qui permet de synthétiser l'aspartame (noté Asp) à partir d'acide (L)-aspartique (noté A) et de l'ester méthylique de la (L)-phénylalanine (notée P), selon la réaction :



Le mécanisme proposé pour cette réaction s'apparente à un modèle de Michaelis-Menten :



1. Montrer que si l'acte élémentaire (2) est difficile, on peut considérer que l'acte (1) parvient à un état de quasi-équilibre. Relier les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} à la constante K_1° de cet équilibre. Que représente physiquement la constante K_1 (ou son inverse noté K_M) ?
2. Pourquoi peut-on négliger l'acte élémentaire (-2) au début de la réaction ?
3. Sous quelles formes l'enzyme E se trouve-t-elle au cours de la réaction ? En appelant $[E]_0$ la concentration d'enzyme introduite, écrire l'équation de conservation de l'enzyme.
4. Montrer que l'expression de la vitesse de formation de l'aspartame au début de la réaction s'écrit :

$$v_0 = \frac{k_2[A]_0[E]_0[P]_0}{\frac{1}{K_1^\circ} + [A]_0}$$

5. Montrer que, pour une quantité initiale donnée d'enzyme et une quantité initiale donnée de P, la vitesse initiale présente un maximum V_M . Interpréter (on pourra commencer par se demander en fonction de quel paramètre la vitesse présente un maximum).

Des mesures, effectuées pour une concentration initiale en aspartame $[P]_0 = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une concentration initiale en enzyme $[E]_0 = 4,85 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ont donné les résultats suivants :

$10^7 v_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	1,15	1,55	1,74	1,86	1,94	2,00	2,04	2,07	2,10
$[A]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09

6. Montrer graphiquement que les résultats sont compatibles avec la loi de vitesse. En déduire K_1° et k_2 .

Dans une deuxième série d'expériences, on mesure la vitesse initiale de formation de l'aspartame en fonction des concentrations initiales en A et P, dans les conditions suivantes.

- Expérience 1 (figure 1a) : mélange de (L)-A à la concentration initiale $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de (L)-P pur.
- Expérience 2 (figure 1a) : mélange de (L)-A à la concentration initiale $[A]_0 = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de P sous forme d'un mélange racémique de (L)-P et (D)-P.
- Expérience 3 (figure 1b) : mélange de (L)-P à la concentration initiale $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et de (L)-A pur.
- Expérience 4 (figure 1b) : mélange de (L)-P à la concentration initiale $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et de (L)-A en présence de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de (D)-A.

7. Ces résultats sont-ils en accord avec l'ordre partiel par rapport à P prévu par le mécanisme étudié dans la partie précédente ?
8. Montrer que ces résultats mettent en évidence que la réaction est énantiosélective à 100% vis-à-vis de l'ester méthylique de la phénylalanine.
9. Quel est l'effet de la présence de l'isomère (D) de l'acide aspartique ? Quel rôle joue-t-il ?

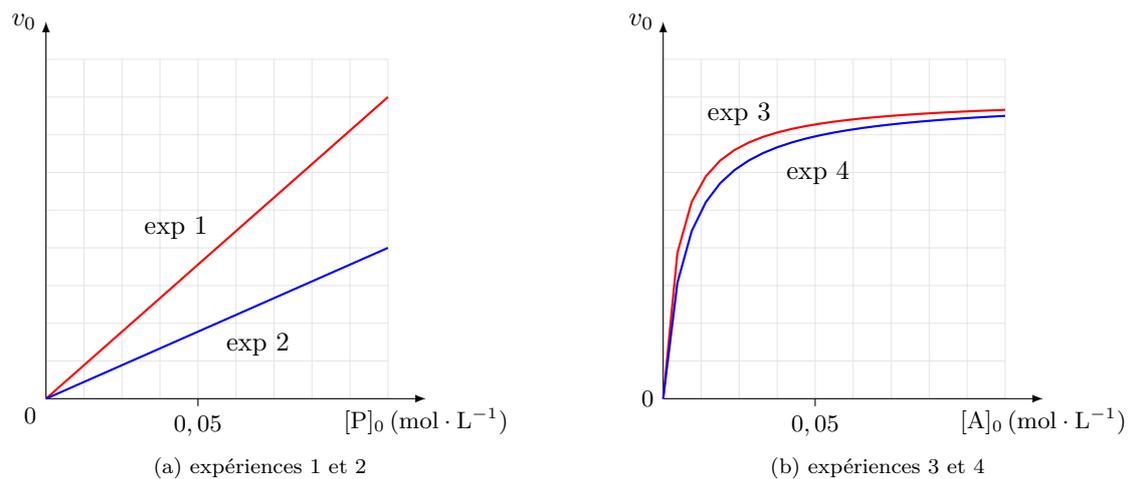
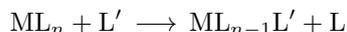


FIGURE 1 – Cinétique de la formation de l'aspartame.

Travaux dirigés

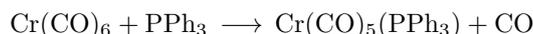
Exercice 1 : mécanismes compétitifs de substitution de ligand autour d'un métal

Les complexes sont des entités associant un métal, noté M, et n molécules appelées ligand, notées L, n étant un entier qui vaut souvent 4 ou 6. Une molécule de ligand L peut être remplacée par une autre molécule de ligand L' selon le bilan suivant :

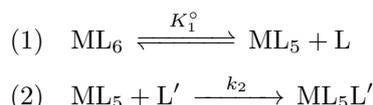


Deux mécanismes sont possibles : le mécanisme dissociatif et le mécanisme associatif. En fonction de la nature du métal, on observe soit l'un, soit l'autre, soit les deux simultanément.

Prenons le cas où le métal est le chrome, le ligand L est le monoxyde de carbone et le ligand L' est la triphénylphosphine (Ph est le groupe phényle) :

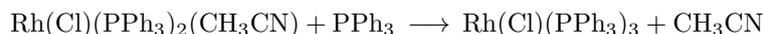


Cette réaction se déroule selon un mécanisme dissociatif en deux étapes, dont la première étape est le départ réversible d'une molécule de ligand selon un équilibre rapide :

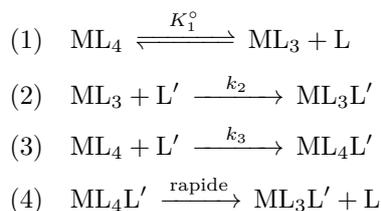


1. Établir l'expression de la vitesse de formation de $\text{ML}_5\text{L}'$.
2. Identifier k_{obs} si on met la vitesse sous la forme : $v = k_{\text{obs}} [\text{ML}_6]$.

Considérons maintenant le cas où le métal est l'ion rhodium Rh^+ , le ligand L est soit l'ion chlorure soit la triphénylphosphine soit l'acétonitrile CH_3CN , et le ligand L' est la triphénylphosphine :



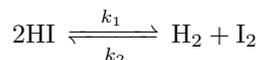
Le mécanisme dissociatif est en compétition avec un mécanisme associatif. Dans le mécanisme associatif, la première étape consiste en l'arrivée d'un ligand supplémentaire ; la séquence réactionnelle est alors la suivante :



3. Identifier les étapes du mécanisme associatif et celles du mécanisme dissociatif.
4. Établir l'expression de la vitesse de formation de $\text{ML}_3\text{L}'$.
5. Identifier k_{obs} si on met la vitesse sous la forme : $v = k_{\text{obs}} [\text{ML}_4]$.

Exercice 2 : équilibre de dissociation de HI

On étudie la dissociation de HI à 665 K, selon le mécanisme en une seule étape :



/ Tous les corps sont gazeux. À $t = 0$, on introduit $n_0 = 1,0$ mol de HI dans un récipient vide de volume $V = 22,4$ L. La quantité de matière de HI dissocié, notée n , évolue de la façon suivante :

t (min)	60	120	240	∞
n (mol)	0,028	0,054	0,098	0,200

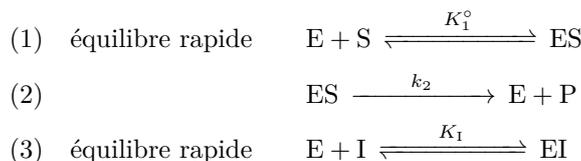
- Déterminer le rapport des constantes de vitesse k_2/k_1 .
- Montrer que la quantité de matière n de HI dissociée à la date t est solution de l'équation différentielle :

$$\frac{V}{2k_1} \times \frac{dn}{dt} = (n_0 - 5n) \times (n_0 + 3n)$$

- Sachant que la solution de cette équation différentielle s'écrit : $\ln\left(\frac{1+3n}{1-5n}\right) = \frac{16k_1n_0}{V} \times t$, déterminer la valeur de k_1 . En déduire k_2 .

Exercice 3 : catalyse enzymatique avec inhibiteur

On étudie la réaction de conversion du pyruvate en lactate, catalysée par l'enzyme flavocytochrome b2, en présence d'un inhibiteur compétitif, c'est-à-dire qui peut occuper le site actif de l'enzyme à la place du substrat. En appelant I l'inhibiteur, le mécanisme est le suivant :



Le substrat est introduit en large excès devant l'enzyme, et on s'intéresse à la vitesse initiale.

- Montrer que la vitesse de formation de P aux premiers instants de la réaction, et en l'absence d'inhibiteur, est de la forme :

$$v_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

- Montrer que la vitesse de formation de P aux premiers instants de la réaction, en présence d'inhibiteur, est de la forme :

$$v_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{[S]_0 + K'_M}$$

- Comparer la vitesse maximale V'_M avec inhibiteur à V_M pour la même réaction sans inhibiteur.
- Exprimer K'_M en fonction de K_M . En définitive, comment la présence d'un inhibiteur compétitif fait-elle évoluer les paramètres de la catalyse ?

L'inhibition du flavocytochrome b2 a été étudiée récemment¹ sur la réaction inverse, c'est-à-dire la conversion de lactate en pyruvate. Le substrat est donc maintenant le lactate. L'inhibiteur est l'éthane nitronate.

- Pourquoi est-il possible d'étudier l'inhibition de l'enzyme aussi bien sur la réaction directe (pyruvate \rightarrow lactate) que sur la réaction inverse (lactate \rightarrow pyruvate) ?

1. R. GENET, F. LEDERER, Biochem. J. (1990), **266**, 301-304.