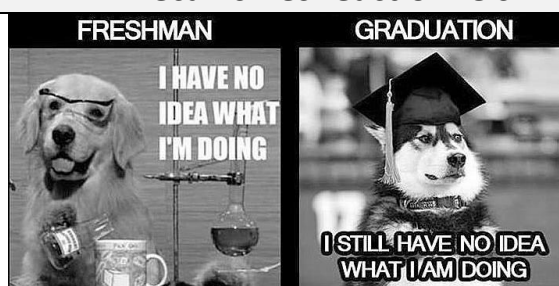
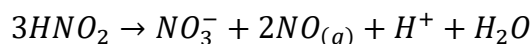


## TD Mécanismes réactionnels

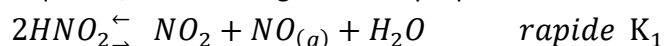


### Exercice 1 : Dismutation de l'acide nitreux

On étudie la vitesse de la réaction de dismutation de l'acide nitreux :



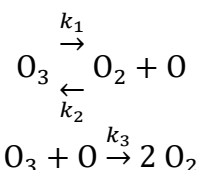
Cette réaction a lieu en phase aqueuse, seul NO est gazeux. On propose le mécanisme suivant :



Etablir l'expression de la vitesse de dismutation. Conclure.

### Exercice 2 : Décomposition de l'ozone

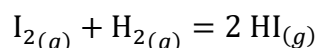
Pour la réaction en phase gazeuse de transformation de l'ozone en dioxygène :  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ , on a proposé le mécanisme suivant :



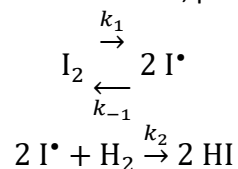
En appliquant l'AEQS à O (préciser les conditions de validité), exprimer la vitesse de la réaction en fonction de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $[\text{O}_2]$  et  $[\text{O}_3]$ . Conclure sur l'ordre de la réaction.

### Exercice 3 : Synthèse de l'iodure d'hydrogène

En 1967, J.H. Sullivan montra que la synthèse de l'iodure d'hydrogène, suivant l'équation :



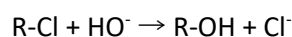
n'est pas un acte élémentaire. Il proposa le mécanisme suivant, présentant une étape trimoléculaire :



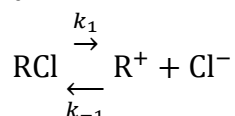
Déterminer la vitesse de formation de HI en fonction des concentrations des réactifs et produits, dans l'hypothèse de ce mécanisme. À quelle condition cette loi de vitesse admet un ordre deux ? Discuter de l'approximation faite.

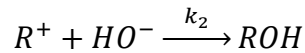
### Exercice 4 : Etude de la réaction de $\text{S}_{\text{N}}1$

L'hydrolyse des chloroalcanes peut obéir à un mécanisme d'ordre 1 ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) ou à un mécanisme d'ordre 2 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ). On s'intéresse dans cet exercice au mécanisme de la réaction  $\text{S}_{\text{N}}1$  sur un dérivé chloré RCl dont l'équation-bilan est :



Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :

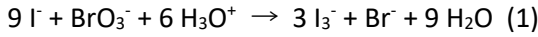




- 1°) Exprimer la vitesse d'apparition de l'alcool en fonction de  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $[RCl]$ ,  $[Cl^-]$  et  $[HO^-]$ .  
 2°) La loi expérimentale observée pour cette réaction est  $v = k [RCl]$ . A quelle condition retrouve-t-on cette loi expérimentale à partir du résultat de la question précédente ? Que vaut  $k$  ? Conclure sur la nature de l'étape n°1.  
 3°) Donner le profil réactionnel énergétique de la réaction.

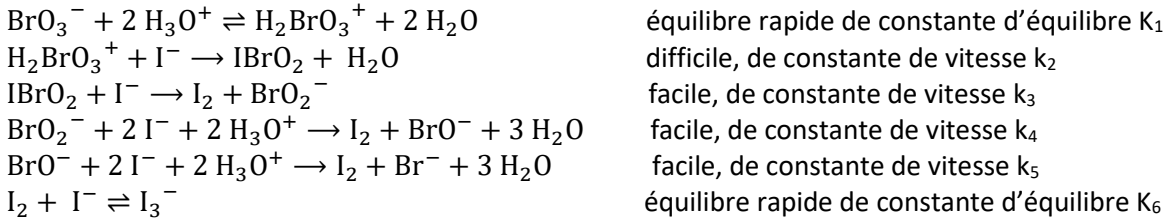
### Exercice 5 : Oxydation des ions iodure par les ions bromate

Les ions iodure  $I^-$  sont oxydés par les ions bromate  $BrO_3^-$  en milieu aqueux selon l'équation-bilan :



On obtient expérimentalement la loi de vitesse :  $v = k[H_3O^+]^2[BrO_3^-][I^-]$ .

Le mécanisme réactionnel envisagé est le suivant :



- 1°) a) Quel est l'ordre global de la réaction (1) ? Que peut-on dire de cet ordre lorsque l'on opère en milieu tamponné  $pH = 3,0$  ?  
 b) Proposer une méthode simple pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction (1).  
 c) Le fait de travailler en milieu tamponné  $pH = 3,0$  a-t-il une incidence sur la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction (1) ? Justifier.

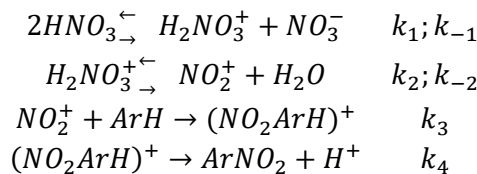
- 2°) a) Quel type de mécanisme réactionnel est mis en jeu ?  
 b) Retrouver la loi de vitesse et donner l'expression de  $k$ . Toutes les hypothèses effectuées seront soigneusement justifiées.

### Exercice 6 : Mononitration

La mononitration des composés aromatiques par l'acide nitrique fumant est une réaction complexe. Les études cinétiques ont montré que la vitesse de la réaction peut prendre une forme différente suivant la réactivité du composé aromatique (ArH) :

- a) pour les composés les plus réactifs :  $v = k \frac{[HNO_3]^2}{[NO_3^-]}$   
 b) pour les composés moins réactifs :  $v = k' \frac{[HNO_3]^2[ArH]}{[NO_3^-][H_2O]}$

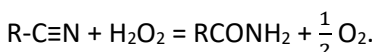
Pour interpréter ce résultat, on admet le mécanisme :



Les vitesses des étapes (1) sont beaucoup plus grandes que celles des étapes (2). L'étape (4) est facile. Retrouver les deux lois expérimentales données en a) et b).

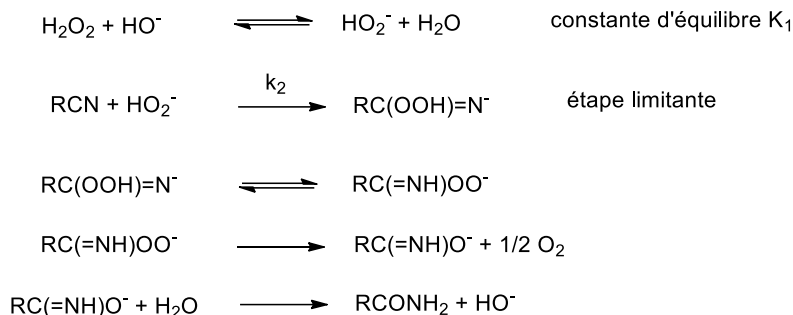
### Exercice 7 : Catalyse homogène basique

On transforme facilement les nitriles  $R-C\equiv N$  en amides  $RCONH_2$  par action de l'eau oxygénée dans une solution diluée de soude. Le bilan est le suivant :



Expérimentalement, on observe que la vitesse de la réaction s'écrit :  $v = k[H_2O_2][RCN][HO^-]$ .

On envisage le mécanisme suivant :



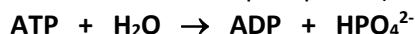
Les étapes (3), (4) et (5) sont faciles.

1°) Quel rôle jouent les ions hydroxyde dans la réaction ?

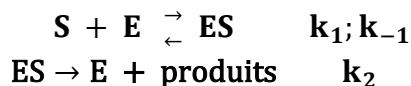
2°) Retrouver la loi de vitesse expérimentale et exprimer  $k$  en fonction de  $K_1$  et  $k_2$ .

### Exercice 8 : Catalyse enzymatique

Les enzymes sont des protéines capables de catalyser un grand nombre de réactions organiques ou biochimiques. On se propose d'étudier la transformation de l'adénosine triphosphate (ATP)(Substrat S) en adénosine diphosphate (ADP) selon la réaction suivante :



Cette réaction peut être catalysée par un acide ou par un enzyme : l'adénosine triphosphatase (E). On peut considérer le schéma réactionnel suivant :



1°) En appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire à la formation du complexe intermédiaire ATPE, et en utilisant la relation de la conservation de la matière pour l'enzyme, exprimer la vitesse  $v$  de formation des produits en fonction de la concentration en ATP, de la concentration initiale en enzyme,  $k_2$  et  $K_M$ .

On posera :  $[E]_0 =$  concentration initiale en enzyme

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ constante de Michaëlis.}$$

2°) On fixe la concentration en enzyme  $[E]_0$ . Exprimer la vitesse maximale de la réaction  $v_M$ .

3°) Exprimer la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction en fonction de la vitesse maximale  $v_M$ , de la constante  $K_M$  et de la concentration initiale en ATP notée  $[\text{ATP}]_0$ .

Présenter l'équation sous une forme permettant une détermination graphique précise de  $v_M$  et  $K_M$  (linéarisation de Lineweaver-Burk).

4°) Application numérique : Déterminer graphiquement  $v_M$  et  $K_M$  à partir des valeurs du tableau suivant :

$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$[\text{ATP}]_0 \cdot 10^3$ (mol.L <sup>-1</sup> )
9,1	0,100
28,6	0,400
44,5	0,800
59,9	1,500
66,7	2,000

3°) On se propose de comparer les énergies d'activation mises en jeu lors d'une catalyse enzymatique ou lors de la catalyse acide de la même réaction d'hydrolyse de l'ATP. Pour cela on dispose du tableau de mesures suivant :

T (K)	catalyse acide constante de vitesse (s <sup>-1</sup> )	T (K)	catalyse enzymatique vitesse de réaction $v_M$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
312,9	$4,67 \cdot 10^{-6}$	303,2	6,95
316,8	$7,22 \cdot 10^{-6}$	308,2	9,22

Les deux mesures de la vitesse maximale de réaction  $v_M$  ont été réalisées pour une même concentration en enzyme  $[E]_0 = 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>.

a) Calculer les énergies d'activation dans chacun des 2 cas.

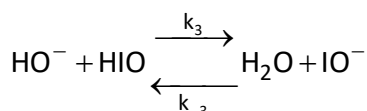
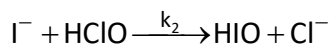
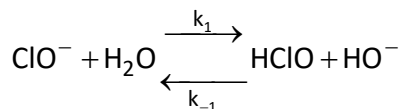
b) Que peut-on conclure de la comparaison des ordres de grandeur des constantes de vitesse ?

### Exercice 9 : Oxydation de l'iode

Pour la réaction en solution aqueuse:  $I^- + ClO^- \rightarrow IO^- + Cl^-$

on obtient la loi expérimentale suivante :  $v = k \frac{[I^-][ClO^-]}{[HO^-]}$ .

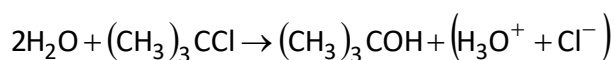
Montrer que le mécanisme suivant permet d'interpréter cette loi expérimentale :



où  $k_2$  est d'un ordre de grandeur très inférieur aux autres constantes de vitesse.

### Exercice 10 : Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle

Le 2-chloro,2-méthylpropane ou chlorure de tertio-butyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie.

1°) En supposant la cinétique d'ordre 1, de constante de vitesse  $k$ , établir la relation entre  $C$ ,  $C_0$ ,  $k$  et  $t$  où  $C = [(CH_3)_3CCl]$  à l'instant  $t$  et  $C_0 = [(CH_3)_3CCl]_0$  à l'instant  $t=0$ .

En déduire que  $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$  où  $\sigma_\infty$  représente la conductivité de la solution quand  $t$  tend vers l'infini.

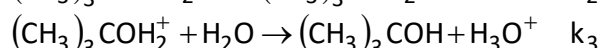
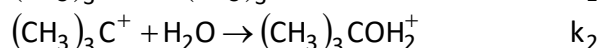
2°) On place sur l'agitateur magnétique un bécher de 100 mL contenant 80 mL d'un mélange d'eau-acétone et 20 mL de  $(CH_3)_3CCl$  de concentration  $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'acétone et on y introduit la cellule conductimétrique.

On enregistre  $\sigma$  en fonction du temps et les valeurs de  $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = f(t)$  sont données dans le tableau ci-dessous :

t (s)	0	29	60	80	100	120
y	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13	-1,33

Vérifier graphiquement que la cinétique est d'ordre 1. En déduire  $k$ . Préciser l'unité.

3°) On propose le mécanisme suivant :



Les  $k_i$  ( $i=1,2,3$ ) représentent les constantes de vitesse des différentes étapes.

Est-il en accord avec l'expérience ? Quelle valeur de  $k_i$  peut être mesurée ?