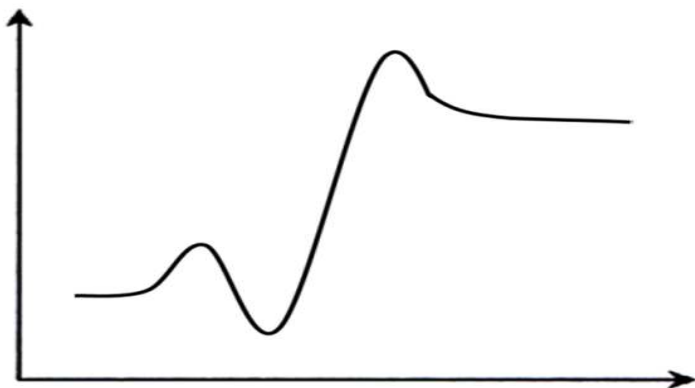
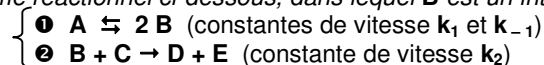


✧ Exercice 1 : Profil réactionnel

On donne ci-contre le profil énergétique relatif à une réaction se déroulant selon le mécanisme réactionnel ci-dessous, dans lequel **B** est un intermédiaire réactionnel :



- 1) Ce mécanisme réactionnel est un mécanisme par stade. En déduire l'équation de la réaction globale.
- 2) Quelles sont les unités des constantes de vitesse ?
- 3) Quelle est la molécularité de chaque acte élémentaire ?
- 4) Reproduire le profil et le légèder en complétant les grandeurs sur les axes, les positions de A, B, C, D et E puis en indiquant les énergies d'activation E_{a1} , E_{a-1} et E_{a2} .
- 5) Ces actes élémentaires sont-ils exothermiques ou endothermiques ? Et la réaction globale ? Justifier qualitativement.
- 6) Quelle est l'étape cinétiquement déterminante ? Justifier.
- 7) En déduire l'expression de la vitesse volumique de réaction. La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, lequel ?

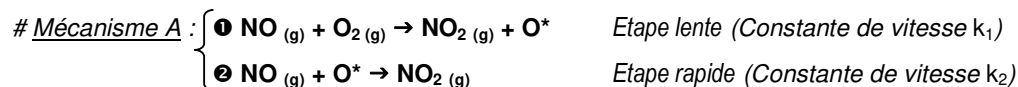
✧ Exercice 2 : Oxydation du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote peut s'oxyder selon l'équation chimique :

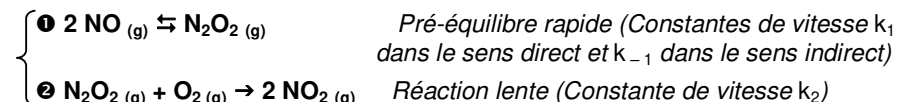
$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \quad (R)$$

Expérimentalement, on constate que la vitesse volumique de réaction de cette oxydation s'écrit sous la forme : $v = k \times [NO]^2 \times [O_2]$.

On propose deux mécanismes réactionnels pour cette réaction :



Mécanisme B :



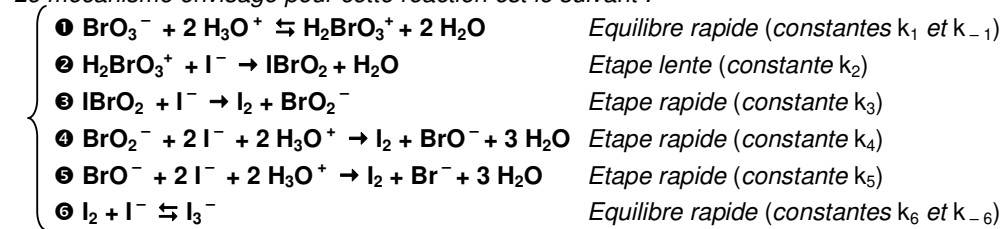
- 1) Lequel de ces mécanismes permet de retrouver la loi de vitesse obtenue expérimentalement ? Justifier puis exprimer la constante de vitesse k en fonction des constantes de vitesse du mécanisme correct.
- 2) En supposant que toutes les constantes de vitesse vérifient la loi d'Arrhenius, exprimer l'énergie d'activation E_a de la réaction globale d'oxydation du monoxyde d'azote en fonction des énergies d'activation E_{a1} , E_{a-1} et E_{a2} des actes élémentaires ① et ②.

✧ Exercice 3 : Oxydation des ions iodure

Les ions iodures I^- sont oxydés par les ions bromate BrO_3^- selon la réaction d'équation :

$$BrO_3^-(aq) + 9I^-(aq) + 6H_3O^+(aq) \rightarrow 3I_3^-(aq) + Br^-(aq) + 9H_2O(l) \quad (R)$$

Le mécanisme envisagé pour cette réaction est le suivant :



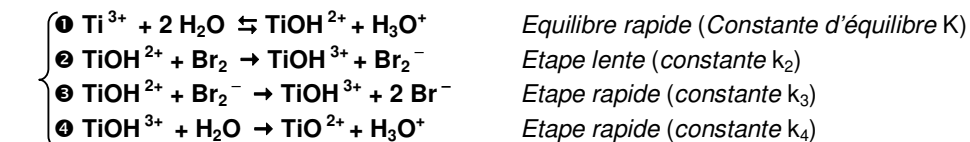
- 1) Identifier les intermédiaires réactionnels et montrer qu'on peut retrouver l'équation de la réaction à partir du mécanisme.
- 2) Etablir l'expression de la vitesse volumique de réaction de la réaction étudiée en fonction des concentrations molaires des réactifs et/ou des produits de la réaction.
- 3) Cette réaction admet-elle un ordre ?
- 4) Les ions H_3O^+ peuvent-ils être considérés comme un catalyseur de la réaction ?

✧ Exercice 4 : Oxydation des ions titane (III)

L'oxydation des ions $Ti(III)$ par le dibrome en solution aqueuse acidifiée suit l'équation :

$$2Ti^{3+}(aq) + Br_2(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow 2TiO^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) + 4H_3O^+ \quad (R)$$

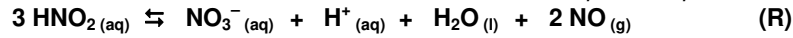
On admet le mécanisme réactionnel ci-dessous :



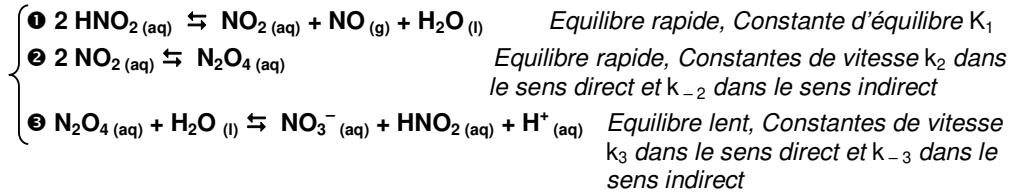
- 1) Montrer qu'on peut retrouver l'équation de la réaction à partir du mécanisme.
- 2) Etablir l'expression de la vitesse volumique de réaction de la réaction étudiée en fonction des concentrations $[Ti^{3+}]$ et $[Br_2]$ et du pH du mélange réactionnel.
- 3) En déduire l'ordre de cette réaction si on travaille en milieu tamponné.
- 4) Pourquoi qualifie-t-on les ions H_3O^+ d'inhibiteurs pour cette réaction ?

✂ Exercice 5 : Dismutation de l'acide nitreux

On étudie la réaction de dismutation de l'acide nitreux en phase aqueuse :



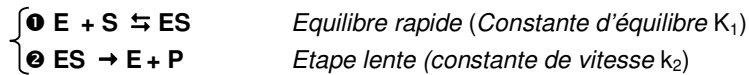
On propose le mécanisme réactionnel ci-dessous :



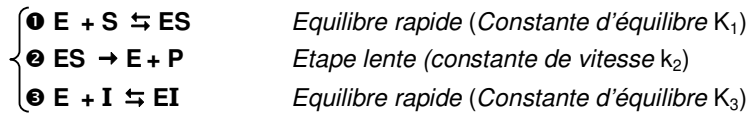
- 1) Retrouver l'équation de la réaction à partir d'une combinaison des actes élémentaires.
- 2) Quelle relation existe-t-il entre la vitesse volumique de réaction et la vitesse volumique de formation de NO_3^- ?
- 3) Etablir l'expression de la vitesse volumique de la réaction (R) en fonction de K_1 , k_2 , k_{-2} , k_3 , k_{-3} , $[\text{HNO}_2]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}^+]$ et P_{NO} (pression partielle en monoxyde d'azote).

✂ Exercice 6 : Cinétique enzymatique avec et sans inhibiteur

L'enzyme squalène synthase **E** catalyse la réaction de dimérisation du farnesylpyrophosphate **S** en présqualène-pyrophosphate **P** selon un profil cinétique caractéristique d'un mécanisme de Michaelis-Menten. Le mécanisme de l'enzyme michaelienne est le suivant :



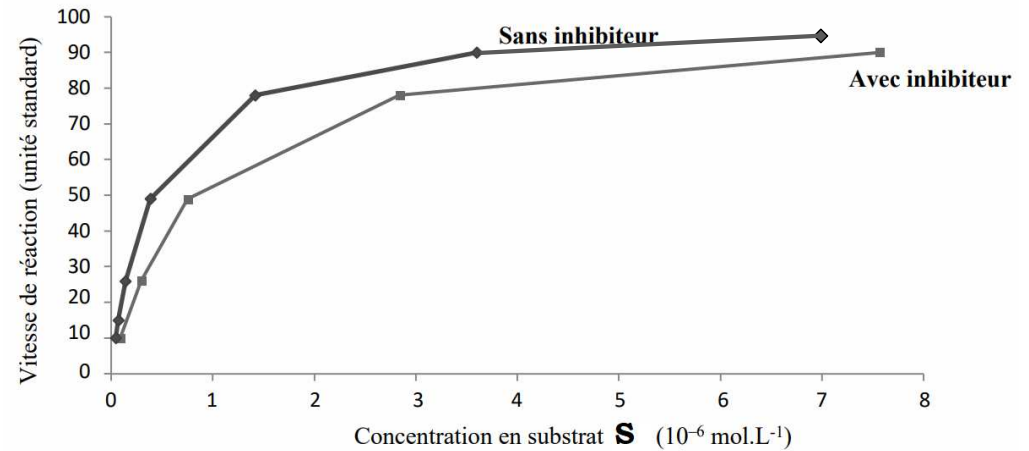
L'acide zaragozique **I** est un inhibiteur compétitif qui ralentit l'activité de l'enzyme squalène synthase **E** en formant de manière réversible un adduit inactif **EI** avec l'enzyme. Le mécanisme est le suivant :



- 1) Exprimer v , la loi cinétique de l'étape de formation du produit **P**.

► PARTIE A : Etude en l'absence d'inhibiteur :

- 2) On note $[\text{E}]_T$ la concentration totale introduite en enzyme, $[\text{E}]$ la concentration en enzyme à un instant t et $[\text{ES}]$ la concentration en adduit à un instant t . En absence d'inhibiteur, exprimer le bilan de matière de l'enzyme.
- 3) On note $[\text{S}]$ la concentration en substrat à un instant t . Exprimer $[\text{E}]$ en fonction de K_1 , $[\text{ES}]$ et $[\text{S}]$ puis $[\text{ES}]$ en fonction de $[\text{E}]_T$, $[\text{S}]$ et K_1 . Montrer alors que la vitesse de réaction v est donnée par la relation : $v = \frac{v_{\text{max}} [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$ avec v_{max} (la vitesse maximale) et K_M (la constante michaelienne) à exprimer en fonction des données.
- 4) Déterminer la valeur de v_{max} et de K_M à l'aide du graphique représenté page suivante.



Dépendance de la vitesse de réaction de l'enzyme **E** squalène synthase, en fonction de la concentration en substrat **S** ; mesures en absence ou en présence d'inhibiteur **I** (acide zaragozique) avec une concentration $[\text{I}] = 8.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le second cas.

- 5) Montrer que le tracé de v en fonction de $\frac{v}{[\text{S}]}$ permet d'accéder à la valeur de K_M et à celle de v_{max} . Déterminer ces valeurs à l'aide du tableau de données suivant :

$[\text{S}]$ ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)	0,065	0,13	0,40	1,4	3,6	7,0
v (unité standard)	15	26	50	78	90	94

► PARTIE B : Etude en présence d'inhibiteur :

- 6) En présence de l'inhibiteur **I**, donner la relation existant entre $[\text{E}]_T$, $[\text{E}]$, $[\text{ES}]$ et $[\text{EI}]$ en réalisant le bilan de matière de l'enzyme en fonction de $[\text{E}]_T$.
- 7) Exprimer $[\text{E}]$ en fonction de K_1 , $[\text{ES}]$ et $[\text{S}]$ puis $[\text{EI}]$ en fonction de K_1 , K_3 , $[\text{ES}]$, $[\text{S}]$ et $[\text{I}]$. En déduire l'expression de $[\text{ES}]$ en fonction de $[\text{E}]_T$, $[\text{S}]$, $[\text{I}]$, K_1 et K_3 .
- 8) Montrer que la vitesse de formation du produit **P** est donnée par la relation : $v = \frac{v_{\text{max},I} [\text{S}]}{K_{M,I} + [\text{S}]}$ avec $v_{\text{max},I}$ et $K_{M,I}$ deux constantes à exprimer en fonction des données.
- 9) Conclure sur l'effet de l'inhibiteur compétitif **I** sur la vitesse maximale de l'enzyme michaelienne et sur la constante michaelienne.
- 10) Déterminer graphiquement la valeur du rapport entre les valeurs de K_M et de $K_{M,I}$.
- 11) A l'aide des résultats précédents, déterminer les valeurs des constantes K_1 et K_3 .