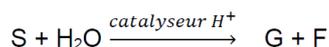


TD Chimie n°12 : Mécanismes réactionnels

Exercice 1 : Etude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

L'hydrolyse du saccharose est modélisée par la réaction simplifiée :



S représente le saccharose, G le glucose et F le fructose.

Les trois constituants sont optiquement actifs. La cinétique de cette réaction est suivie par un polarimètre de Laurent. L'hydrolyse est réalisée à 298 K catalysée par de l'acide chlorhydrique à pH constant.

10. Énoncer la loi de Biot qui relie le pouvoir rotatoire à la concentration en masse des réactifs en précisant toutes les unités.
11. Exprimer la vitesse de disparition du saccharose.

Cette réaction admet un ordre global et sa vitesse a pour expression :

$$v = k[S]^a[H_2O]^b[H_3O^+]^c$$

où k est la constante de vitesse et a, b et c les ordres partiels par rapport à chacune de ces espèces.

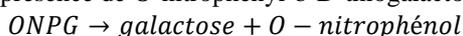
12. Montrer que l'on peut simplifier la loi de vitesse et l'exprimer uniquement en fonction de la concentration en saccharose et d'une constante de vitesse k' que l'on définira.
13. On suppose un ordre partiel égal à 1 par rapport au saccharose. Exprimer l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps.
14. Exprimer le pouvoir rotatoire α_0 de la solution à l'instant $t = 0$ s, le pouvoir rotatoire α de la solution à un instant t , et le pouvoir rotatoire α_∞ de la solution à $t = +\infty$.
15. Montrer que : $\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = -k't$.
16. À partir des mesures suivantes réalisées à 25°C, déterminer la valeur de k'.

t (en min)	0	7,180	18,00	27,05	36,80	56,07	101,7	∞
α en °	+24,09	+21,405	+17,73	+15,00	+12,40	+7,80	+0,30	-10,74

17. L'énergie d'activation de cette réaction est de 120 kJ.mol⁻¹. Estimer le temps au bout duquel 99% du saccharose est transformé en glucose et fructose à la température de 20°C dans le cas d'une hydrolyse acide.
18. Commenter alors les conditions de conservation d'un miel : « à conserver à l'abri de la lumière et dans un milieu sec ».

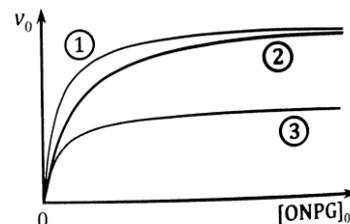
Exercice 2 : Hydrolyse du O-nitrophényl-galactoside (ONPG) par la β -galactosidase

L'ONPG (noté O) est hydrolysé en présence de l'enzyme pour donner du galactose et du O-nitrophénol. La cinétique de la transformation est étudiée en absence et en présence de O-nitrophényl-b-D-thiogalactoside (ONPTG) et de maltose :



1. Selon le modèle de Michaelis-Menten, en absence d'inhibiteur compétitif ou non compétitif, établir la loi de la vitesse volumique de formation du galactose sous la forme $v = \frac{v_{max}[O]}{[O] + K_M}$. On exprimera v_{max} et K_M en fonction de k_1 , k_{-1} , k_2 et $[E]_0$, où $[E]_0$ est la concentration initiale en enzyme, et $[O]$ celle en ONPG.
2. Pour accéder aux grandeurs v_{max} et K_M , on mesure en pratique la vitesse initiale v_0 pour différentes concentrations initiales en substrat $[O]_0$. Quelle représentation graphique nous permet d'avoir accès à ceux deux grandeurs ?

Dans le cas d'étude, l'évolution de la vitesse initiale de formation du galactose, notée v_0 , en fonction de la concentration initiale en substrat ONPG, pour les différentes expériences menées à pH = 7,7 et à 25°C, sont représentées ci-dessous. La courbe 1 correspond à la réaction en absence d'ONPTG et de maltose, la courbe 2, à la réaction en présence d'ONGTP et la courbe 3, en présence de maltose.

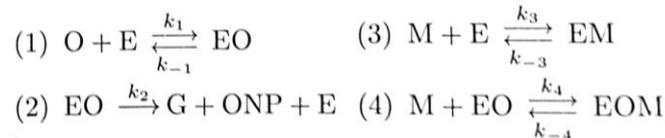


3. Justifier, par analyse des courbes, que l'ONPTG et le maltose sont des inhibiteurs de la réduction de l'ONPG.
4. Un inhibiteur est dit non compétitif si la vitesse maximale de formation du produit est différente de celle en son absence, sinon l'inhibiteur est dit compétitif. Conclure quant à la nature de l'ONPTG et du maltose.

Les valeurs de vitesse volumique initiale de formation du galactose sont proposées en absence (série 1 d'expériences) et en présence d'ONPTG (noté T) (séries 2 d'expériences) avec une concentration initiale $[T]_0 = 300 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ou de maltose (noté M) avec une concentration initiale $[M]_0 = 2,65 \cdot 10^5 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

$[O]_0$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	v_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) série 1 d'expériences	v_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) série 2 d'expériences	v_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) série 3 d'expériences
25	1,55	0,85	0,78
50	2,58	1,54	1,29
100	3,87	2,58	1,92
250	5,54	4,27	2,77
500	6,48	5,54	3,24
1 000	7,04	6,48	3,52

Le mécanisme de réduction de l'ONPG catalysée par la β -galactosidase (notée E), en présence de maltose inhibiteur non compétitif, est représenté ci-dessous avec G le galactose et ONP l'O-nitrophénol. Les actes (3) et (4) se font parallèlement aux actes (1) et (2). L'acte (1) est un pré-équilibre rapide, l'acte (3) et l'acte (4) sont des équilibres établis.



On note : $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$ $K_{iM} = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{k_{-4}}{k_4}$

5. Montrer que la vitesse volumique de formation du galactose en présence de maltose, $v_{f,G,iM}$, s'écrit :

$$v_{f,G,iM} = \frac{v_{max}^{app}[O]}{[O] + K_M} \text{ avec } v_{max}^{app} = \frac{v_{max}}{1 + \frac{[M]}{K_{iM}}}$$

On écrira pour cela la conservation de la matière pour l'enzyme E et on exploitera les relations données par les pré-équilibres rapides (1), (3) et (4).

6. En déduire l'expression de $\frac{1}{v_{0,iM}} = f([O]_0)$ avec $v_{0,iM}$ la vitesse volumique initiale de formation du galactose en présence de maltose et $[O]_0$ la concentration initiale en ONPG.

7. Dans le cas de l'inhibition compétitive de l'ONPTG, le mécanisme est similaire à celui avec le maltose mais l'acte (4) n'est pas présent. On montre, dans ce cas, que la vitesse volumique initiale de formation du galactose est : $v_{0,iT} = \frac{v_{max}[O]_0}{[O]_0 + K_M \left(1 + \frac{[T]_0}{K_{iT}}\right)}$

Etablir dans ce cas l'expression $\frac{1}{v_{0,iT}} = f([O]_0)$. On notera $K_{i,T} = \frac{k_{-3}}{k_3}$, la constante de l'inhibition de l'ONPTG.

8. Tracer les 3 représentations : $\frac{1}{v_{0,iM}} = f([O]_0)$, $\frac{1}{v_{0,iT}} = f([O]_0)$ et $\frac{1}{v_0} = f([O]_0)$ sur un même graphique. En déduire les valeurs de v_{max} , v_{max}^{app} , K_M , $K_{i,M}$ et $K_{i,T}$. Comparer v_{max} et v_{max}^{app} . Conclure.
9. Comparer les affinités respectivement du substrat, de l'ONPTG et du maltose pour l'enzyme, définies respectivement comme les inverses des constantes K_M , $K_{i,M}$ et $K_{i,T}$. Conclure.

Exercice 3 : Décomposition thermique du DMSO

Le DMSO (ou diméthylsulfoxyde ($\text{CH}_3)_2\text{SO}$) est un solvant organique. A haute température (340°C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique modélisée par la réaction d'équation :



Cette réaction a été étudiée par la méthode des vitesses initiales à 340°C : dans le tableau ci-dessous la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO. On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k \cdot [\text{DMSO}]_0^p$: on cherche à déterminer l'ordre initial p de la réaction.

$10^3 \cdot [\text{DMSO}]_0$ (mol·L ⁻¹)	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 \cdot v_0$ (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

- Expliquer par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 connaissant la représentation graphique de la concentration en quantité de matière de DMSO en fonction du temps $[\text{DMSO}](t)$.
- A l'aide d'une régression linéaire, expliquer comment déterminer l'ordre initial de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de p . Compléter alors les lignes 10, 11, 14 et 18 du script Python fourni.

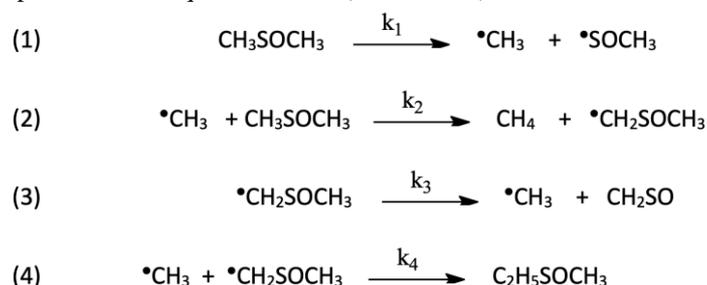
```

1 import numpy as np          # Pour avoir les tableaux numpy
2 import matplotlib.pyplot as plt # Pour les graphiques
3
4
5 #caractéristiques du système
6 DMSO0 = np.array([2,4,6,8,10])*1e-3
7 v0 = np.array([1.52,3.12,4.73,6.33,7.93])*1e-6
8
9 #construction des variables
10 
11 
12
13 # régression linéaire
14  #régression linéaire
15
16 #tracé
17 plt.plot(X, Y, label="points expérimentaux") #points expérimentaux
18  #droite modèle
19
20 plt.xlabel('X')
21 plt.ylabel('Y')
22 plt.grid()
23 plt.legend()
24 plt.show()

```

- Déterminer l'ordre initial de la réaction et la constante de vitesse k de la réaction étudiée, à 340°C .

Pour décrire la réaction de décomposition thermique du DMSO (CH_3SOCH_3), le schéma réactionnel suivant a été proposé :



- Nommer les différentes étapes de ce mécanisme et préciser de quel type de mécanisme il s'agit. Le devenir de l'intermédiaire réactionnel $\bullet\text{SOCH}_3$ a volontairement été oublié car il ne conduit qu'à des sous-produits.
- Retrouver l'équation de la réaction qui modélise la décomposition du DMSO.
- La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane CH_4 . Rappeler les conditions de validité de l'approximation des états quasi-stationnaires. En supposant que ces conditions soient valides pour $\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3$ et $\bullet\text{CH}_3$, démontrer que :

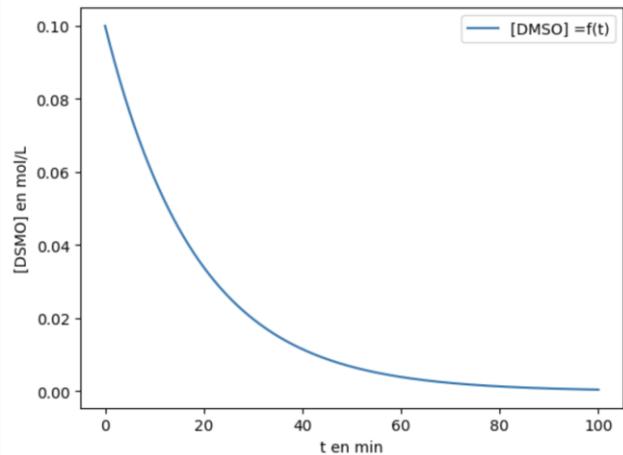
$$[\bullet\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4[\bullet\text{CH}_3]}$$

7. En négligeant la vitesse de la réaction de terminaison (ou étape de rupture) devant celle des étapes de propagation, exprimer la vitesse globale.
8. Préciser si la réaction admet un ordre et si oui lequel. Discuter si ce résultat est en accord avec l'étude expérimentale ?
9. Exprimer l'énergie d'activation de la réaction en fonction de l'énergie d'activation de chaque acte élémentaire.
10. Dans l'objectif d'obtenir le tracé d'évolution de la concentration en quantité de matière [DMSO] en fonction du temps, on rédige le script Python suivant. Pour simplifier la mise en équation, on s'appuie sur le mécanisme réactionnel précédent en supposant que l'étape 2 est difficile. Compléter les lignes 22 et 23 afin que le script renvoie l'information souhaitée.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt      # Pour les graphiques
2
3 #caractéristiques du système
4 k1 = 5.4e-2      #constante de vitesse en min-1
5
6 #Conditions initiales
7 DMSO0 = 0.1      #en mol/L
8 t0 = 0           # en min
9
10 #initialisation des tableaux
11 t=[t0]
12 DMSO=[DMSO0]
13
14 # boucle d'intégration
15 h = 0.01        #pas de temps en min
16 duree = 100     #minutes
17 n = duree/h
18 i = 0
19
20 while i <= n:   #n pas entier ici
21     t.append(t[-1]+h)
22     [ ]
23     [ ]
24
25 plt.plot(t,DMSO, label = "[DMSO] =f(t)")
26 plt.xlabel('t en min')
27 plt.ylabel('[DMSO] en mol/L')
28 plt.legend()
29 plt.show()

```



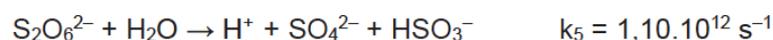
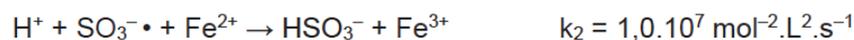
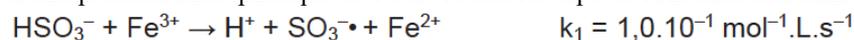
Exercice 4 : Gouttes de pluie

La forme hydratée du dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{aq})$ est souvent notée H_2SO_3 . À pH = 5,0 (pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère) on le trouve sous forme de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- . L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} . Cette réaction entraîne l'abaissement du pH des eaux de pluie dans les régions très industrialisées. Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} par le dioxygène dissous en présence d'ions Fe^{3+} selon l'équation : $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.

On se place à 25 °C et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris O_2 .

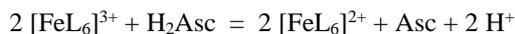


Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5 .

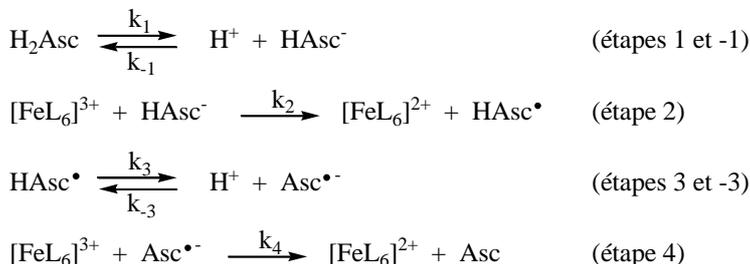
1. Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical $\text{SO}_5^{\cdot-}$.
2. En appliquant l'AEQS à l'ion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et aux radicaux $\text{SO}_3^{\cdot-}$ et $\text{SO}_5^{\cdot-}$ exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate SO_4^{2-}) en fonction des concentrations $[\text{O}_2]$, $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$ et des constantes de vitesse.
3. En négligeant la concentration en ion ferreux $[\text{Fe}^{2+}]$ devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

Exercice 5 : Réduction du fer (III) par la Vitamine C

Le fer(III) présent dans les aliments est modélisé par un complexe $[\text{FeL}_6]^{3+}$ soluble en solution aqueuse, où L est un ligand. La réaction de réduction du fer(III) en fer(II) par la vitamine C est résumée par l'équation-bilan suivante :

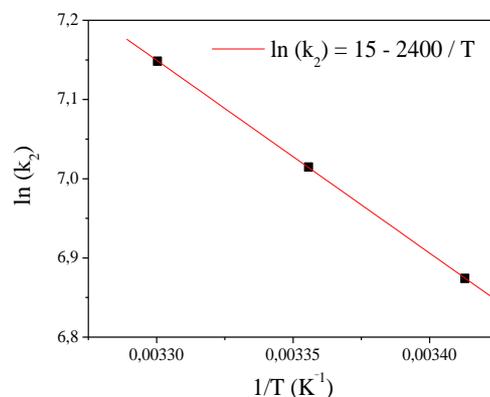


Le mécanisme réactionnel proposé pour la réduction du complexe modèle se déroule en quatre étapes :



L'équilibre 1 (étapes 1 et -1) est rapidement établi, c'est-à-dire que les étapes 1 et -1 sont toutes les deux rapides devant les autres étapes du mécanisme proposé.

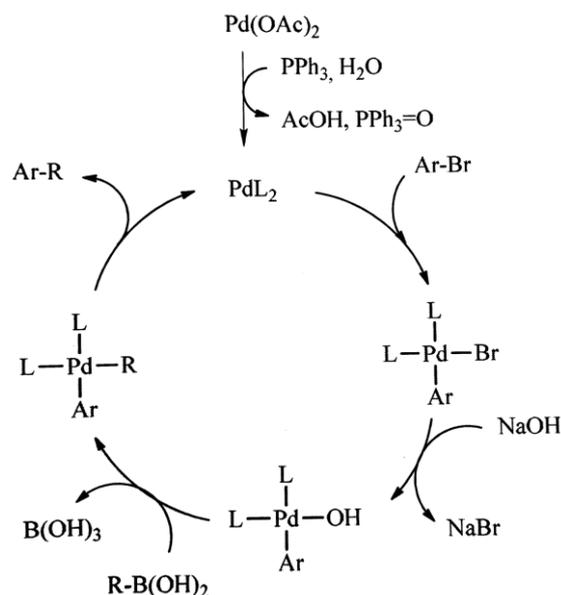
1. Identifier les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans le mécanisme proposé. Indiquer le type de mécanisme.
2. Exprimer la constante thermodynamique K_1 de cet équilibre en fonction des constantes cinétiques du système.
3. Rappeler à quelles conditions on peut appliquer l'AEQS (approximation des états quasi-stationnaires) à un intermédiaire réactionnel. En particulier, expliquer pourquoi on ne peut pas appliquer l'AEQS à l'espèce HAsc^- .
4. La vitesse de la réaction est définie comme étant la vitesse de formation du produit Asc. Donner l'expression directe de la vitesse v de la réaction, puis exprimer v en fonction des constantes cinétiques du système, des concentrations en réactifs et des concentrations en produits. En déduire si la réaction admet un ordre.
5. Plusieurs expériences ont permis d'obtenir la loi de vitesse expérimentale suivante : $v = k[\text{FeL}_6^{3+}][\text{H}_2\text{Asc}]$. Préciser les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir une telle loi de vitesse, et donner l'expression de la constante k dans ces conditions. Préciser l'unité de la constante k dans le système international.
6. La valeur de la constante K_1 étant connue par ailleurs, on peut utiliser l'étude cinétique de la réaction à une température T donnée pour déterminer la valeur de la constante cinétique k_2 à cette température. Le graphique présenté ci-contre montre l'évolution de $\ln(k_2)$ en fonction de $1/T$. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_{a2} de l'étape 2. Commenter l'ordre de grandeur du résultat obtenu.



Exercice 6 : Couplage de Suzuki

Un cycle catalytique simplifié du couplage de Suzuki entre un composé aromatique bromé (noté Ar-Br) et un acide boronique (noté RB(OH)_2) est donné ci-après. Les notations suivantes sont utilisées : L = PPh_3 et Ac = $\text{CH}_3\text{CO}-$

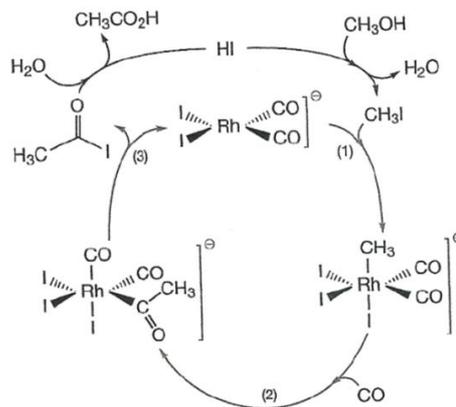
1. Identifier le catalyseur et le précurseur du catalyseur dans ce cycle. Proposer une équation équilibrée pour la formation du catalyseur à partir du précurseur.
2. Ecrire les équations des actes élémentaires intervenant dans le cycle.
3. Déterminer le nombre d'oxydation du palladium dans chacune des espèces du cycle. Identifier alors l'étape d'addition oxydante et d'élimination réductrice.
4. Ecrire l'équation bilan de la réaction mise en jeu dans le couplage de Suzuki.



Exercice 7 : Cycles catalytiques couplés

La réaction ci-dessous se déroule sous une pression de CO de 30 à 40 bars à une température voisine de 180°C. Le solvant est un mélange eau-acide acétique (CH₃COOH). Son mécanisme comporte deux cycles catalytiques couplés décrits ci-contre.

1. Déterminer l'équation bilan de la réaction.
2. Identifier les deux catalyseurs
3. Déterminer le nombre d'oxydation du rhodium dans les différents intermédiaires.
4. Identifier la nature de certaines des étapes de ce cycle.



Exercice 8 : Etude de la synthèse du 3-sulfolène

Le 3-sulfolène est obtenu en faisant réagir du butadiène avec du dioxyde de soufre. On propose dans cette partie d'étudier les aspects cinétiques et thermodynamiques de cette réaction⁶.

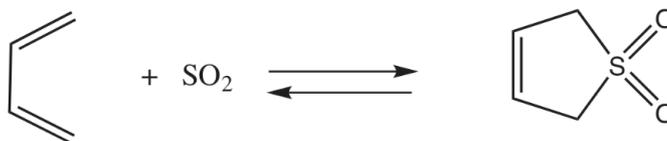


Figure 8

On trouve dans la littérature scientifique diverses études portant sur des réactions analogues à cette réaction. Des résultats expérimentaux relatifs à une réaction analogue utilisant un composé avec un « motif butadiène » (composé **A**) sont présentés ci-dessous.

Un composé avec un motif « butadiène » (composé **A**) réagissant avec du dioxyde de soufre peut conduire aux deux composés suivants :

- un composé de type « sulfolène » (composé **B**) issu d'une réaction dite « chélotropique » entre le motif butadiène et le dioxyde de soufre,
- un composé de type « sultine » (composé **C**) issu d'une cycloaddition entre le dioxyde de soufre et le motif butadiène.

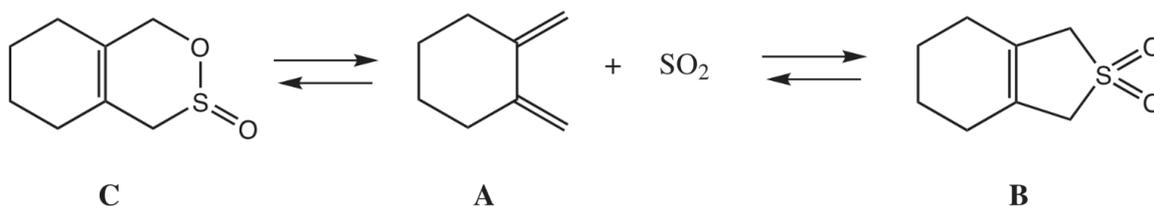
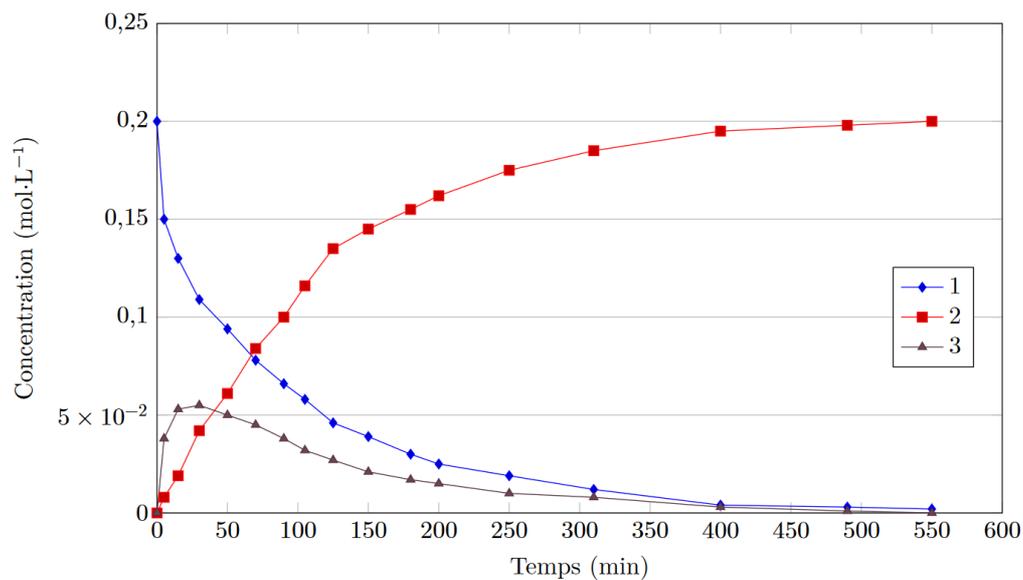


Figure 9

Monnat *et al.* ont étudié l'influence de la température sur la composition de milieu réactionnel en fin de réaction. On trouve dans leur article l'information suivante :

150 mg de dioxyde de soufre et 40 mg de composé **A** sont dissous dans 0,3 mL d'un mélange de CD₂Cl₂ et de CFCl₃ en proportion 4 : 1. L'ensemble est placé à -75 °C. Au bout de 8 h, une analyse RMN montre que les composés **B** et **C** sont présents avec un rapport **B** : **C** égal à 4 : 96. Lorsque ce mélange est réchauffé à -40 °C, le composé **C** est converti en **B** qui reste donc le seul composé présent dans le milieu réactionnel.

T. Fernandez *et al.* ont suivi par RMN l'évolution temporelle du milieu réactionnel en travaillant à une température fixée à 261 K. Ils ont obtenu les résultats donnés figure 10.



1. Déterminer quel produit est majoritaire sous contrôle cinétique et quel produit est majoritaire sous contrôle thermodynamique.
2. Attribuer les courbes d'évolution temporelle aux composés **A**, **B** et **C**.