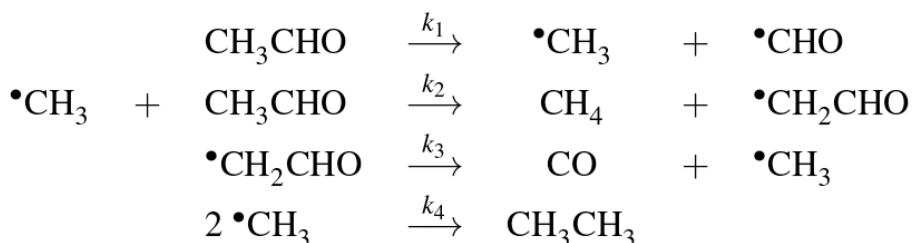


8.1 Décomposition thermique de l'éthanal (★)

L'éthanal peut subir une décomposition thermique en phase gazeuse pour fournir du monoxyde de carbone et du méthane, suivant l'équation bilan :



Le mécanisme probable de cette réaction est le suivant :



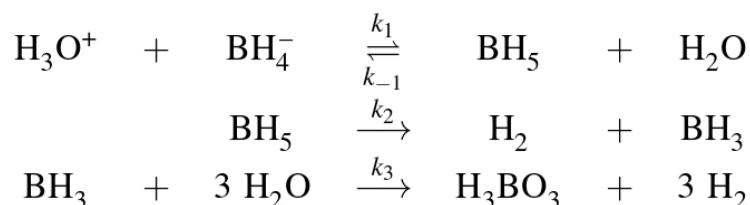
1. Ce mécanisme est-il en séquence ouverte ou en séquence fermée ?
2. Donner l'expression de la vitesse de formation du méthane CH_4 en fonction des concentrations des réactifs et produits, dans le cadre d'une approximation classique. On pourra noter l'éthanal E afin d'alléger les notations.

8.2 Décomposition de l'ion borohydrure (CCINP) (★)

Le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 , aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydruure H^- mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs à combustion. La cinétique de décomposition dans l'eau des anions borohydrure BH_4^- suit une loi de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique k_{obs} qui dépend de la concentration en ions H_3O^+ supposée fixée dans les conditions de l'expérience. L'évolution de $\log k$ en fonction du pH est représentée ci-dessous, k étant exprimée en s^{-1} .

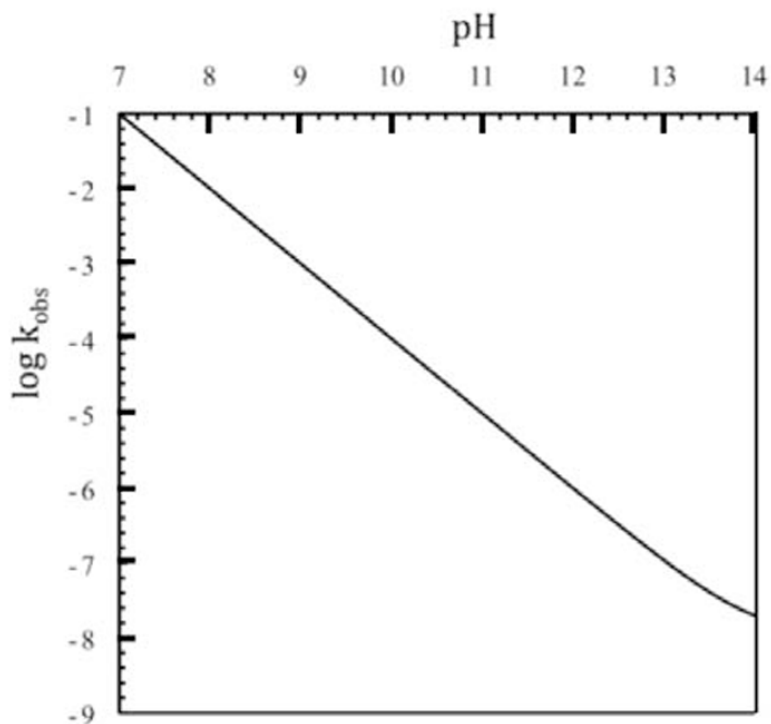
1. Proposer, à l'aide de la courbe représentée, une valeur pour l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ pour un pH compris entre 7 et 13.
2. Établir l'expression de l'évolution de la concentration en ions BH_4^- en fonction du temps t . Quelle est la valeur du temps de demi-réaction pour $\text{pH} = 7$ d'une part et pour $\text{pH} = 14$ d'autre part ? Conclure.

Plusieurs mécanismes de la réaction d'hydrolyse de NaBH_4 ont été proposés parmi lesquels le mécanisme suivant en trois étapes :



La contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans les constantes

3. Établir la loi de vitesse d'apparition de H_3BO_3 à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états stationnaires à BH_5 et BH_3 . Commenter.

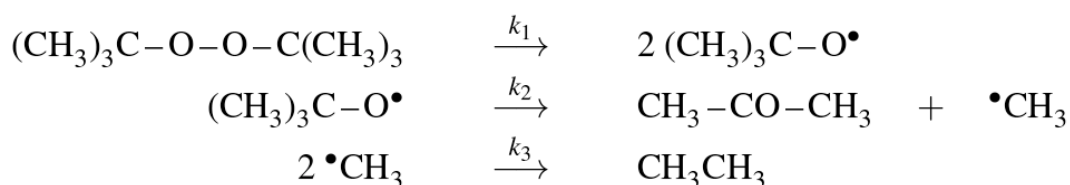


8.3 Pyrolyse d'un peroxyde (★)

En phase gazeuse, le peroxyde de *tert*-butyle se décompose en éthane et en propanone selon la réaction d'équation bilan :



Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé :

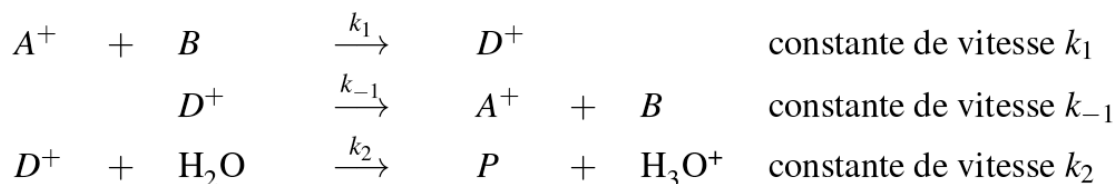


Pour alléger les notations, on pourra noter R le groupe $(\text{CH}_3)_3\text{C}$.

1. Ce mécanisme est-il un processus en séquence ouverte ou en séquence fermée (justifier) ?
2. Définir la vitesse de disparition du peroxyde et celle de formation de l'éthane CH_3CH_3 . Ces vitesses sont-elles égales ?
3. La vitesse r de la réaction est définie comme la vitesse de formation de l'éthane. Donner l'expression de r en fonction des concentrations des réactif et produits, dans le cadre d'une approximation classique. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante si l'approximation précédente est valide ?

8.4 Couplage diazoïque en solution aqueuse (★)

Dans cet exercice, on étudie la réaction de l'ion phényldiazonium, dont la structure ne sera pas précisée, noté A^+ , avec la méthylaniline, notée B , pour conduire au produit P . Le mécanisme réactionnel est précisé ci-dessous :



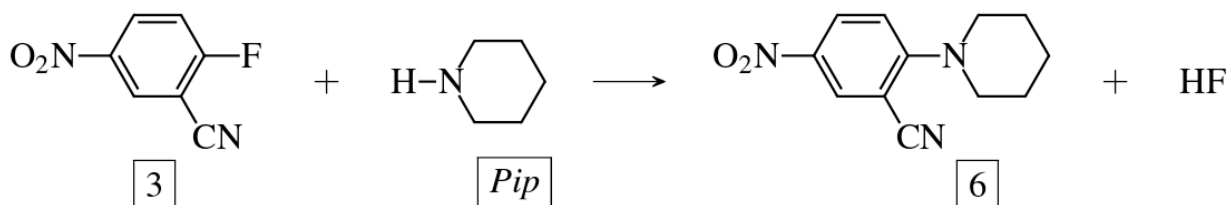
D^+ est un intermédiaire réactionnel très peu stable. Montrer que le mécanisme ci-dessus permet de retrouver la loi de vitesse constatée expérimentalement :

$$r = \frac{dP}{dt} = k[A^+][B]$$

moyennant une hypothèse que l'on justifiera. Expliciter k en fonction de k_1 , k_{-1} et k_2 .

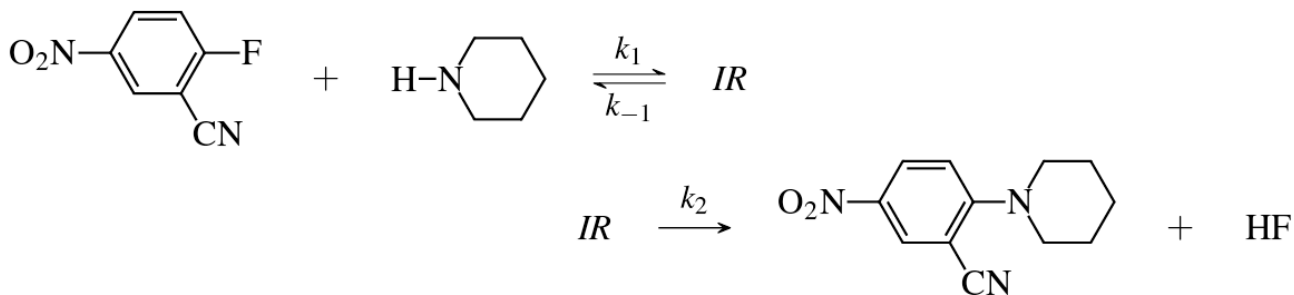
8.5 Étude d'une substitution nucléophile aromatique (Centrale-Supélec) (★★)

La réaction étudiée est la substitution nucléophile aromatique du fluor par la pipéridine, notée *Pip*, sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile **3** dans le chloroforme à 25 °C. L'équation modélisant la substitution est donnée :

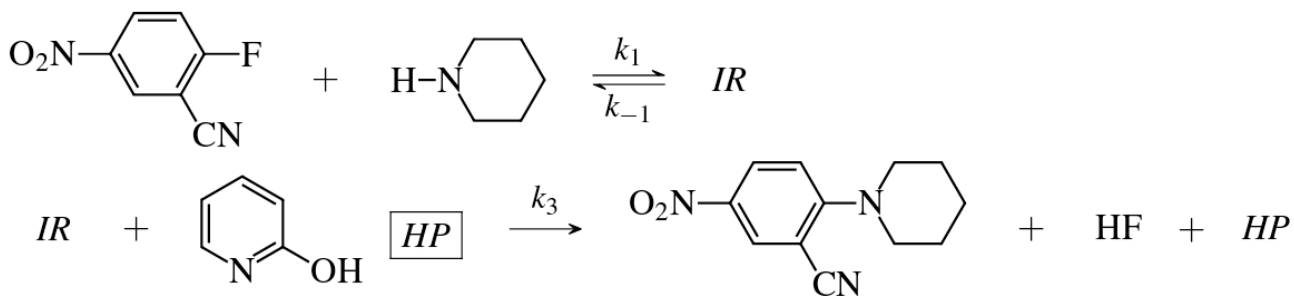


Cette réaction de substitution procède par un mécanisme d'addition-élimination. Deux voies compétitives entrent simultanément en jeu : la première (voie A) ne fait pas intervenir le catalyseur *HP* (2-hydroxypyridine), contrairement à la deuxième (voie B). Les constantes de vitesses k_i correspondent aux différents actes élémentaires dont les molécularités sont indiquées. *IR* représente un intermédiaire réactionnel.

Voie A



Voie B



1. Proposer une structure pour l'intermédiaire réactionnel *IR*, commun aux deux mécanismes et obtenu par addition nucléophile de la pipéridine *Pip* sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile 3. Expliquer pourquoi les substituants -CN et -NO₂ favorisent cette addition : on pourra écrire quelques formules limites explicites de cet intermédiaire pour argumenter.

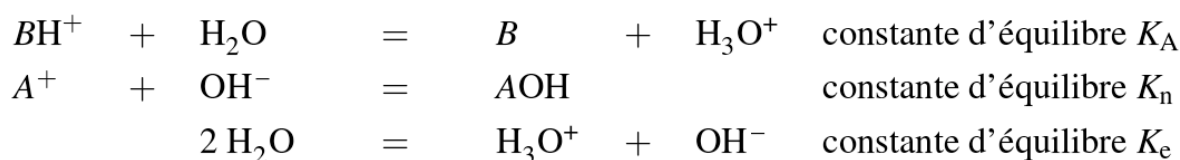
2. Montrer que, moyennant certaines hypothèses, la vitesse de cette réaction s'exprime sous la forme $v = k_{\text{app}}[3][\text{Pip}]$. On appliquera notamment l'approximation de l'état stationnaire à l'intermédiaire *IR* pour les deux mécanismes et on exprimera k_{app} en fonction des constantes de vitesse et de $[\text{HP}]$, la concentration en catalyseur bifonctionnel *HP*.

3. Montrer que, selon les valeurs du rapport $k_{-1}/(k_2 + k_3[\text{HP}])$, le catalyseur *HP* est efficace ou pas.

4. Expliquer comment le tracé du graphe $k_{\text{app}} = f([\text{HP}])$ permet d'accéder à l'efficacité du catalyseur, c'est-à-dire au rapport k_3/k_2 .

8.6 Influence du pH sur la vitesse d'une réaction (★★)

On étudie l'influence du pH sur la vitesse de la réaction présentée à l'exercice 8.4. Le mécanisme proposé est complété par les réactions acido-basiques suivantes :



Les espèces BH^+ et AOH sont totalement inertes vis-à-vis de toute réaction de couplage. On rappelle que la vitesse de la réaction de couplage s'écrit :

$$r = \frac{dP}{dt} = k[\text{A}^+][\text{B}].$$

1. Montrer qualitativement que la vitesse de réaction doit passer par un maximum pour une certaine valeur de pH.

2. La concentration en ions oxonium H_3O^+ , notée h , est fixée par emploi d'une solution tampon (voir chapitre 10 *Équilibres acido-basiques – Titrages*). Le mélange réactionnel est préparé en introduisant, pour un litre de solution aqueuse de pH fixé, une concentration c_0 en ion diazonium A^+ et une concentration c_0 en diméthylaniline B .

a. Montrer que la vitesse initiale de la réaction, notée r_0 peut se mettre sous la forme :

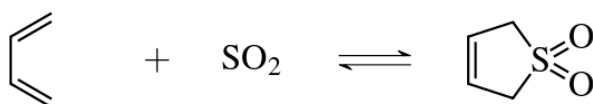
$$r_0 = k_{\text{obs}}c_0^2$$

où k_{obs} est une fonction de h que l'on explicitera.

b. Montrer que k_{obs} est maximale pour une certaine valeur du pH que l'on exprimera en fonction des diverses constantes d'équilibre.

8.7 Contrôle cinétique/contrôle thermodynamique (Centrale-Supélec) (★★)

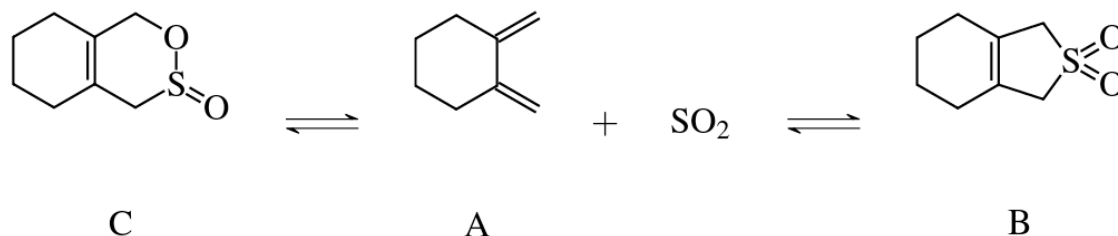
Le 3-sulfolène est obtenu en faisant réagir du butadiène avec du dioxyde de soufre. On propose dans cette partie d'étudier les aspects cinétiques de cette réaction.



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 :

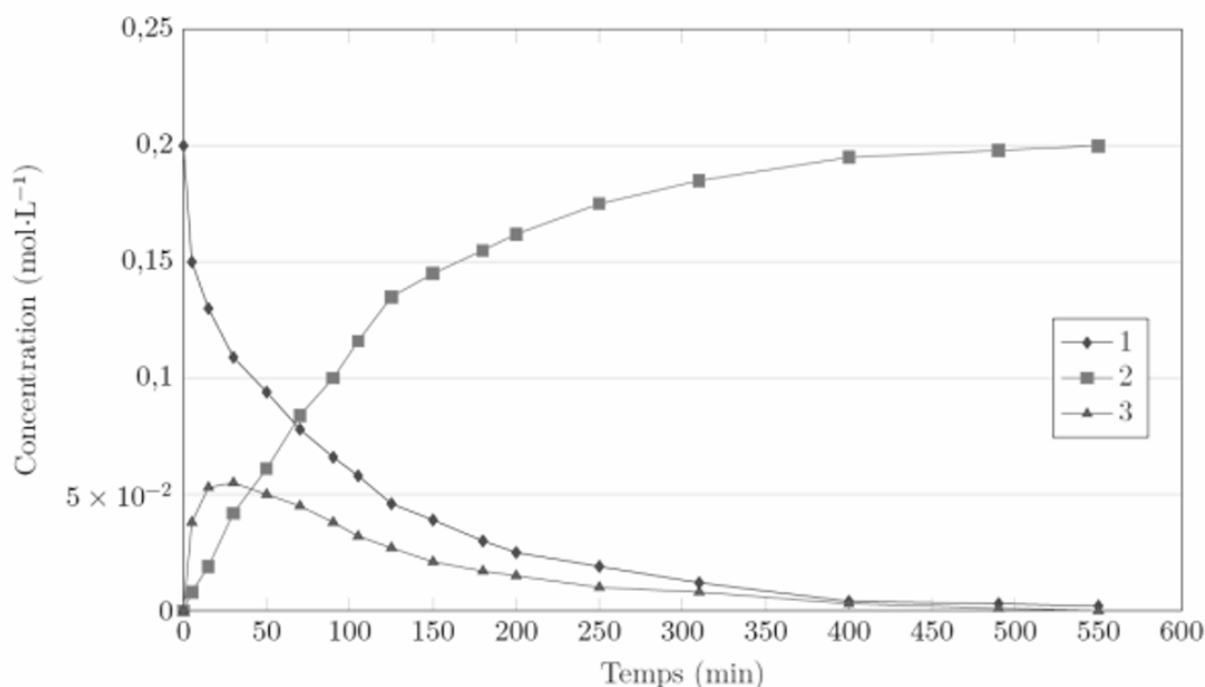
- un composé de type sulfolène (composé B) issu d'une réaction dite chélotropique entre le motif butadiène et le dioxyde de soufre,
- un composé de type sultine (composé C) issu d'une cycloaddition entre le dioxyde de soufre et le motif butadiène.



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 CD_2Cl_2 et de CFCl_3 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 suivants.



1. Déterminer quel produit est majoritaire sous contrôle cinétique et quel produit est majoritaire sous contrôle thermodynamique.

2. Attribuer les courbes d'évolution temporelle de la figure précédente aux composés A, B et C.

8.8 Décomposition de l'urée en solution (★★)

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



1. Définir la vitesse de décomposition de l'urée.
2. En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction, à 350 K, est $k = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Quelle information permet d'en déduire que la réaction est d'ordre un ?
3. 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 de la réaction à 300 K et la durée nécessaire pour décomposer 80 % de l'urée à cette température. Ce dernier résultat est-il compatible avec celui de la question 2 ?
5. En présence d'enzyme, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à 300 K devient $k' = 3,00 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

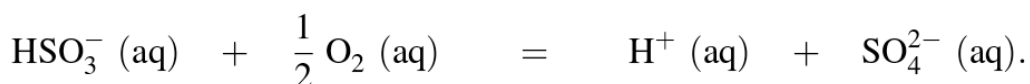
Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?

6. Calculer la valeur de E'_a , énergie d'activation de la réaction en présence d'uréase (on considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en l'absence d'uréase).

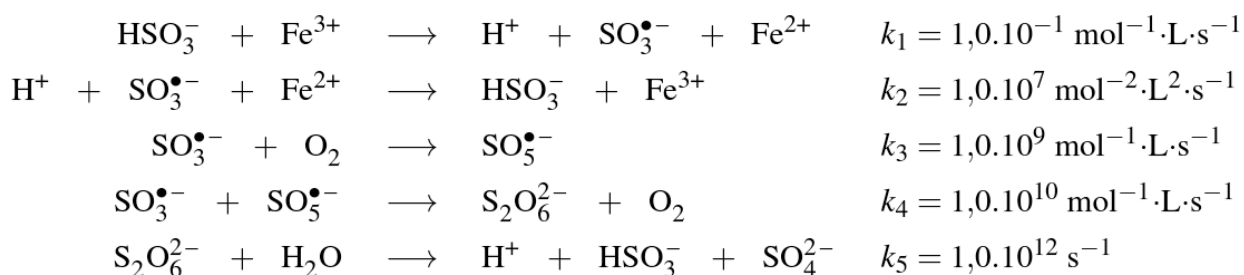
Données : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8.9 Oxydation des ions hydrogénosulfite (E3A) (★★)

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 :



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 .

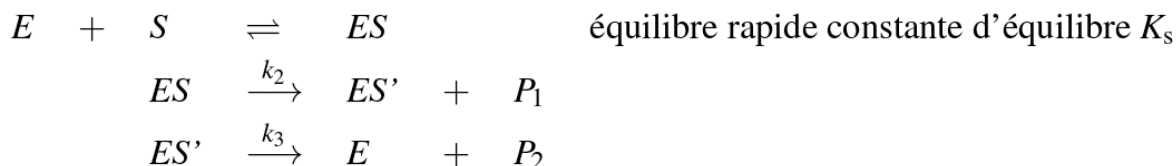


Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5 .

1. Justifier que l'approximation de l'état stationnaire (AES) soit applicable au radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$.
2. En appliquant l'AES à l'ion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et aux radicaux $\text{SO}_3^{\bullet-}$ et $\text{SO}_5^{\bullet-}$, 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. Lorsque la concentration en ions ferreux $[\text{Fe}^{2+}]$ devient très faible, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

8.10 Cinétique enzymatique (CAPES) (★★★)

Le dépeçage du poisson comme le thon est une opération difficile qui peut être rendue plus aisée grâce à des enzymes : les peptidases. Placé dans un bain tiède d'un mélange de peptidases pendant quelques minutes, la peau peut être retirée presque intégralement avec de simples jets d'eau. La papaïne E est une peptidase dont l'action sur un substrat S peut être modélisée par le schéma suivant.



1. Appliquer l'approximation des états stationnaires à l'espèce ES' et en déduire une relation entre les concentrations $[ES]$, $[ES']$ et les constantes de vitesse k_2 et k_3 .

2. On note $[E]_0$ la concentration initiale de l'enzyme et v désigne la vitesse de formation du produit P_2 .

a) Indiquer la relation simple qui lie à chaque instant les concentrations $[E]_0$, $[E]$, $[ES]$ et $[ES']$

b) Calculer $[ES]$ en fonction de $[E]_0$, $[S]$, K_s , k_2 et k_3 .

c) Montrer que la vitesse v s'exprime par la relation de MICHAELIS-MENTEN : $v = \frac{A \times [S]}{B + [S]}$

avec A et B des constantes qui s'expriment en fonction de k_2 , k_3 , K_s , $[E]_0$. Donner les expressions de A et B .

3. Lorsque la concentration en substrat est très élevée ($[S] \gg B$), la vitesse de formation du produit tend vers une valeur limite $v_{\max}$. Exprimer $v_{\max}$ en fonction de constantes.

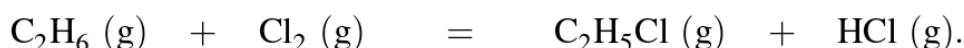
L'étude expérimentale fournit une valeur de la vitesse pour différentes valeurs de la concentration en substrat. Un tracé de l'inverse de la vitesse ($1/v$) permet d'accéder facilement aux valeurs de A et B .

4. Proposer précisément le tracé permettant d'exploiter les données et d'accéder aux valeurs de A et B .

5. On obtient $B = 2,62 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $A/[E]_0 = 0,0960 \text{ s}^{-1}$ et $[E]_0/[ES'] = 2,44$ dans les conditions de saturation de substrat ($[S]$ grand). Calculer les valeurs de k_2 , k_3 et K_s .

8.11 Monochloration de l'éthane (d'après Centrale-Supélec) (★)

La monochloration de l'éthane est une réaction totale dont le bilan s'écrit

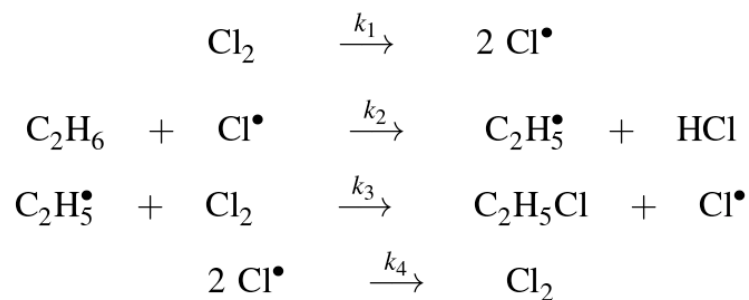


Cette réaction a été étudiée à température et volume constants, pour lesquels tous les constituants sont gazeux.

1. Exprimer la vitesse de réaction par rapport aux réactifs et aux produits (sous forme de dérivées).

On a montré expérimentalement que cette réaction, de constante de vitesse k , admet un ordre a par rapport au dichlore et b par rapport à l'éthane.

2. Écrire l'équation de la vitesse de réaction, faisant notamment intervenir k , a et b .
Le mécanisme proposé est le suivant.



3. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction des constantes de vitesse k_i et des concentrations des réactifs C_2H_6 et Cl_2 . Donner la relation liant k aux constantes de vitesse k_i .

4. Quelle est l'unité de la constante k ?

5. Exprimer l'énergie d'activation E_a de la chloration de l'éthane en fonction des énergies d'activations E_a^i relatives à chacun des actes élémentaires.