

# CINÉTIQUE CHIMIQUE

## (SUITE)



Max Bodenstein

## EXERCICES

---

### Chapitre 3

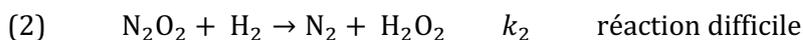
#### 1 MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE OUVERTE

##### I) Hydrogénation du monoxyde d'azote

*Cette première partie illustre l'exemple ultra classique d'un mécanisme « avec pré-équilibre rapide ». Distinguez bien l'étape cinétiquement déterminante. Demandez-vous à quelles espèces l'AEQS est applicable et à quelles espèces elle ne l'est pas.*

On considère la réaction d'équation :  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

- 1) Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.
- 2) On admet pour cette réaction le mécanisme suivant :

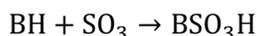


Déduire de ce mécanisme la vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction des concentrations  $[\text{NO}]$  et  $[\text{H}_2]$ .

##### II) Sulfonation du benzène dans différents solvants

*Cet exercice montre à nouveau comment la cinétique permet d'écarter ou de conforter certains mécanismes envisagés.*

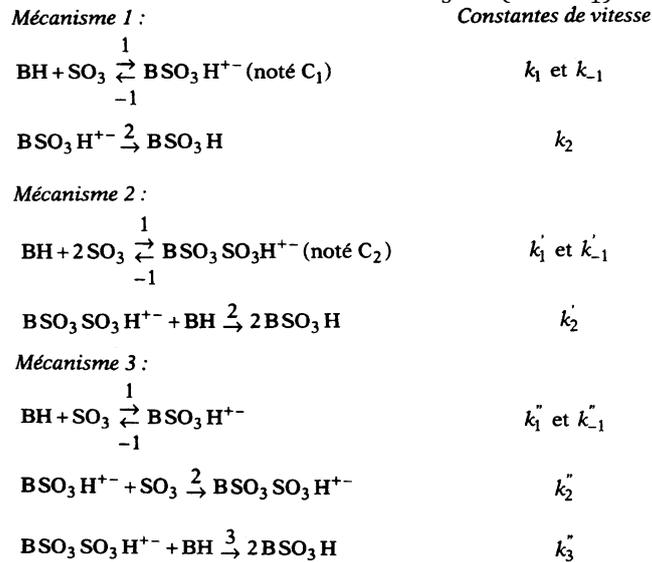
On étudie la cinétique de la sulfonation du benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , noté BH dans cet exercice) par le trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$  fraîchement préparé et préalablement dissous dans un solvant tel que le chlorométhane ou le tétrachlorométhane. L'équation chimique est :



Les résultats essentiels peuvent être résumés de la façon suivante :

Dans tous les solvants, la réaction est d'ordre un par rapport au benzène. Par contre, suivant le solvant, on observe une réaction d'ordre un, d'ordre deux, ou sans ordre apparent par rapport au trioxyde de soufre.

On cherche à rendre compte de ces résultats à l'aide d'un mécanisme réactionnel indépendant du solvant. On envisage de choisir parmi les trois mécanismes plausibles suivants, dans lesquels interviennent les complexes d'addition intermédiaires  $\text{BSO}_3\text{H}^\pm$  (noté  $\text{C}_1$ ) et  $\text{BSO}_3\text{SO}_3\text{H}^\pm$  (noté  $\text{C}_2$ ) :



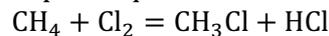
L'analyse chromatographique prouve que les concentrations des deux complexes d'addition intermédiaires demeurent constamment très faibles (inférieures au seuil de détection de cette technique performante après une durée transitoire).

- 1) Pour chaque mécanisme, retrouver la loi de vitesse.
- 2) Montrer que les mécanismes 1 et 2 ne peuvent rendre compte des résultats expérimentaux. À quelle condition sur les ordres de grandeur de certaines constantes de vitesse le mécanisme 3 peut-il rendre compte de l'ensemble de ces résultats ?

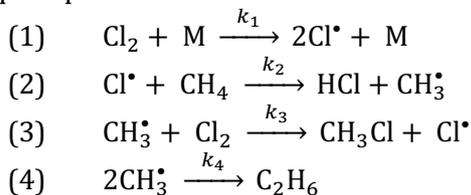
## 2 MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN SÉQUENCE FERMÉE (RÉACTIONS EN CHAÎNE)

### I) Halogénéation du méthane

La réaction d'halogénéation du méthane a pour équation :



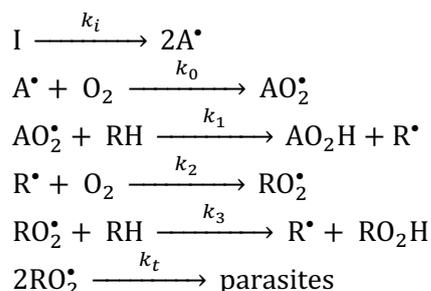
On propose pour cette réaction le mécanisme suivant :



- L'acte élémentaire (4) nécessite-t-il l'intervention d'un partenaire de choc ?
- Déterminer la loi de vitesse. La réaction admet-elle un ordre ?

### II) Première étape de la combustion d'un alcane RH

On s'intéresse à la réaction d'équation :  $\text{RH} + \text{O}_2 = \text{RO}_2\text{H}$ , pour laquelle le mécanisme suivant est proposé :



L'initiateur de radicaux I pourra être noté  $\text{A}_2$  car il se décompose en deux radicaux  $\text{A}^\bullet$ .  
Les produits parasites sont  $\text{R}_2\text{O}_4$ , ou des produits de décomposition de  $\text{R}_2\text{O}_4$ .

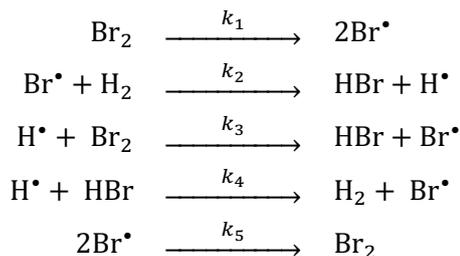
Déduire du mécanisme que la vitesse de formation du produit  $\text{RO}_2\text{H}$  est de la forme :  $v = \alpha\sqrt{[\text{I}]} \times [\text{RH}]$ .  
Expliciter  $\alpha$  en fonction des différentes constantes de vitesse.

### III) Préparation de HBr

Il a été déterminé expérimentalement que la synthèse de HBr à partir de  $\text{H}_2$  et  $\text{Br}_2$  en phase gazeuse, d'équation  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Br}_2 = \text{HBr}$  admettait la loi de vitesse :

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Pour cette réaction, on a proposé le mécanisme suivant :



- 1) La réaction admet-elle un ordre courant ? un ordre initial ?
- 2) L'énergie de liaison du dibrome est de  $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , celle du dihydrogène est de  $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La réaction démarre lorsqu'on éclaire le mélange des gaz par une lumière bleue de longueur d'onde  $\lambda = 470 \text{ nm}$ . Calculer l'énergie des photons de cette lumière monochromatique et en déduire la possibilité de l'initiation photochimique.  
Données : constante de Planck :  $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  ; vitesse de la lumière :  $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- 3) L'étape de constante  $k_5$  devrait plutôt s'écrire :  $2\text{Br}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{Br}_2 + \text{M}$ , où M désigne une molécule quelconque du mélange en réaction, ou bien une molécule des parois du réacteur. Expliquer pourquoi on fait intervenir la molécule M dans la combinaison de deux atomes Br en une molécule  $\text{Br}_2$ .
- 4) Montrer que le mécanisme proposé conduit bien à la loi de vitesse expérimentale observée.

## 3 CONTRÔLE CINÉTIQUE VS CONTRÔLE THERMODYNAMIQUE

Un industriel désire synthétiser l'acide  $\alpha$ -naphtalènesulfonique comme précurseur dans la synthèse d'un additif pour les peintures.

En utilisant les documents suivants et en s'appuyant sur des graphes judicieusement choisis (créés par exemple grâce au logiciel de simulation ChimGéné, ou bien par un programme Python résolvant les équations différentielles par la méthode d'Euler), proposer des conditions opératoires permettant d'obtenir sélectivement l'acide  $\alpha$ -naphtalènesulfonique.

## Document 1 : Naphtalène et acide naphtalènesulfonique

Le naphtalène, représenté figure 1, est utilisé dans l'industrie chimique, notamment en tant qu'intermédiaire de synthèse dans la fabrication des colorants (alizarine, indigo, colorants azoïques), des produits pharmaceutiques (naphtols, mercurochrome, rhodamines), des matières plastiques (résines phtaliques et glycérophtaliques), des plastifiants (phtalates d'éthyle et de butyle), des parfums, des tanins, etc.

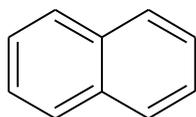
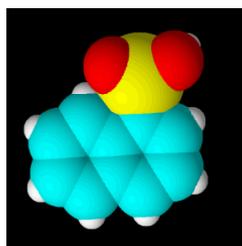
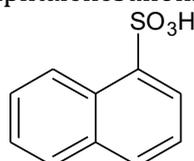


Figure 1 : molécule de naphtalène

Les naphtalènesulfonates, bases conjuguées des acides naphtalènesulfoniques, et leurs dérivés sont des agents tensio-actifs utilisés comme dispersants ou agents mouillants en peinture, teinture et formulation de papier d'emballage.

Différents isomères de l'acide naphtalènesulfonique existent. Deux d'entre eux sont représentés et modélisés figure 2 : leur stabilité relative dépend de la position du groupe acide sulfonique ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), qui génère plus ou moins de gêne stérique avec le reste de la molécule.

Acide  $\alpha$ -naphtalènesulfonique



Acide  $\beta$ -naphtalènesulfonique

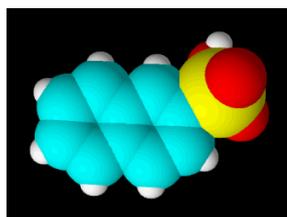
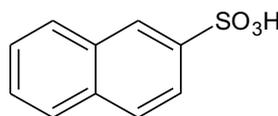


Figure 2 : modèles moléculaires compacts des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  de l'acide naphtalènesulfonique

Source : Encyclopédie Universalis et fiche Ineris du naphtalène – Logiciel Chemskech

## Document 2 : Sélectivité d'une réaction : Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique

Il existe des systèmes au sein desquels un réactif peut fournir deux produits différents. En fonction des conditions opératoires (température, solvant, durée de la transformation), l'expérimentateur peut orienter la transformation vers l'obtention majoritaire de l'un ou de l'autre : on appelle contrôle cinétique et contrôle thermodynamique les conditions opératoires particulières menant à l'un ou à l'autre des produits.

Les conditions opératoires peuvent influencer le type de contrôle et donc la sélectivité d'une réaction :

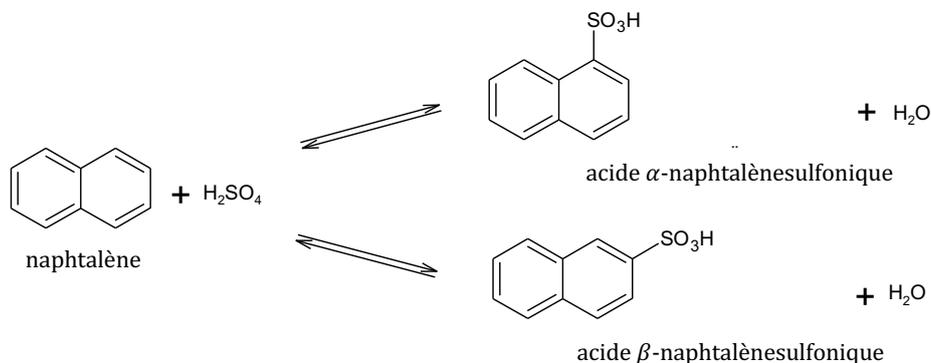
Contrôle thermodynamique	Contrôle cinétique
<ul style="list-style-type: none"><li>- Température élevée</li><li>- Grande durée de réaction</li><li>- Solvant approprié*</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Température basse</li><li>- Faible durée de réaction</li><li>- Solvant approprié*</li><li>- Catalyseur approprié**</li></ul>

\*Le solvant peut influencer la réaction car il peut éventuellement stabiliser davantage un produit qu'un autre. Il peut également influencer la stabilité des complexes activés.

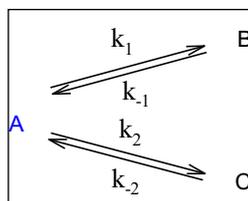
\*\*Un catalyseur permet d'accélérer une réaction par modification du chemin réactionnel et donc abaissement de l'énergie d'activation.

### Document 3 : Réaction de sulfonation du naphthalène

La monosulfonation du naphthalène par une solution aqueuse d'acide sulfurique en excès peut conduire à la formation de deux isomères : l'acide naphthalène-1-sulfonique et l'acide naphthalène-2-sulfonique nommés respectivement acide  $\alpha$ -naphthalènesulfonique et acide  $\beta$ -naphthalènesulfonique. La transformation a généralement lieu entre 80 °C et 180 °C selon le produit cherché.



Cette transformation peut se modéliser par un mécanisme qui comporte deux étapes comme le montre le schéma réactionnel suivant :



Valeurs des constantes pour la modélisation :

$$k_1 = 2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \quad k_2 = 0,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \quad k_{-2} = 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

*Source : Electrophilic Substitution in Naphthalene: Kinetic vs Thermodynamic Control. J. Chem. Educ., 1999, 76 (9), p 1246*

## 4 ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ION AZOTURE

On admet que la loi de vitesse de la réaction d'équation  $\text{I}_3^- + 2\text{N}_3^- \xrightarrow{\text{CS}_2} 3\text{I}^- + 3\text{N}_{2(\text{g})}$  peut se mettre sous la forme :  $v = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k \cdot [\text{I}_3^-]^\alpha \cdot [\text{N}_3^-]^\beta \cdot [\text{CS}_2]^\gamma$

### A) Étude expérimentale

1) Rôle du sulfure de carbone

Le sulfure de carbone  $\text{CS}_2$  n'intervient pas dans l'équation chimique de la réaction. Pourtant, la réaction n'a pas lieu en son absence, et est d'autant plus rapide que la concentration en  $\text{CS}_2$  est élevée.

a) Comment qualifie-t-on  $\text{CS}_2$  quant à ses propriétés sur la cinétique de la réaction ?

On peut déterminer la valeur de  $\gamma$  par la méthode des vitesses initiales.

Pour cela, on réalise plusieurs expériences en partant toujours des mêmes concentrations initiales de  $\text{I}_3^-$  et de  $\text{N}_3^-$ . On s'aperçoit alors que la vitesse initiale  $v_0$  est proportionnelle à la concentration de  $\text{CS}_2$ .

b) En déduire la valeur de  $\gamma$  en justifiant de manière concise.

2) Suivi spectrophotométrique

L'ion triiodure est brun en solution aqueuse et c'est la seule espèce colorée. On peut donc suivre la réaction par spectrophotométrie.

La longueur d'onde choisie pour l'étude est de  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , car le spectre de  $\text{I}_3^-$  en solution aqueuse présente un épaulement à cette longueur d'onde. (On ne choisit pas  $\lambda_{\text{max}}$  car les valeurs d'absorbance seraient trop élevées pour avoir des résultats précis).

a) Quelle courbe est appelée « spectre de  $\text{I}_3^-$  en solution aqueuse » ?

- b) Qu'est-ce qu'un « épaulement » ? Pourquoi se place-t-on de préférence à un épaulement pour ce suivi cinétique, plutôt qu'à une longueur d'onde quelconque ?

On mélange les solutions de triiodure de potassium et d'azoture de sodium dans un erlenmeyer, de telle sorte que les concentrations initiales soient :

$$[I_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [N_3^-]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

On agite au moyen d'un agitateur magnétique et on ajoute une goutte de sulfure de carbone.

Après quelques secondes d'agitation vigoureuse, on introduit la solution dans une cuve de mesure que l'on place dans le spectrophotomètre.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (deux premières colonnes) et le graphe  $A = f(t)$  est fourni (Courbe n°1) :

$t/\text{min}$	$A$	Pente ( $p = \frac{dA}{dt}$ )/ $\text{min}^{-1}$
0	0,980	-0,040
2	0,897	
4	0,821	
6	0,751	
8	0,687	
10	0,629	-0,029
12	0,575	
14	0,526	
16	0,482	
18	0,441	
20	0,403	-0,018
22	0,369	
24	0,338	
26	0,309	
28	0,283	

$t/\text{min}$	$A$	Pente ( $p = \frac{dA}{dt}$ )/ $\text{min}^{-1}$
30	0,259	-0,010
32	0,237	
34	0,217	
36	0,198	
38	0,181	
40	0,166	-0,007
42	0,152	
44	0,139	
46	0,127	
48	0,116	
50	0,106	-0,005
52	0,097	
54	0,089	
56	0,082	
58	0,075	
60	0,068	-0,003

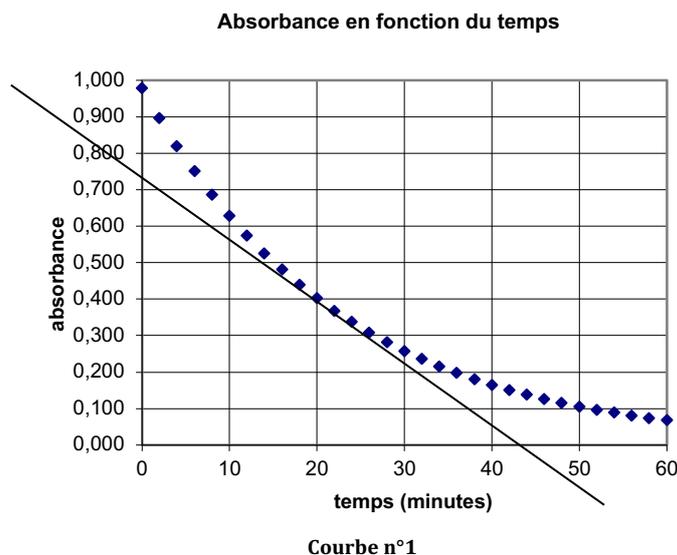
- c) Montrer que dans les conditions où cette expérience est menée, l'exploitation des résultats conduit à déterminer l'ordre global  $\alpha + \beta$  de la réaction.

Établir pour cela que la vitesse peut s'écrire ici  $v = k_{app} \times [I_3^-]^{\alpha+\beta}$  où  $k_{app}$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $k$ ,  $[CS_2]_0^{\gamma}$  et de  $\beta$ .

Comme on n'a aucune idée de l'ordre  $\alpha + \beta$  de la réaction, on va tout d'abord exploiter les données par la **méthode différentielle**. Pour cela, on a tracé les tangentes à la courbe n°1 en certains points et on a déterminé leur coefficient directeur (ou « pente »)  $p$  (un seul tracé de tangente, à  $t = 20$  min, figure sur la courbe ci-dessus dans un souci de lisibilité).

Les pentes ainsi déterminées sont fournies dans la troisième colonne du tableau de valeurs précédent.

- d) Soient  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire de  $I_3^-$  à 450 nm et  $L$  la longueur de la cuve de mesure. Établir la relation suivante :  $-p = k_{app} \cdot (\epsilon L)^{1-\alpha-\beta} \cdot A^{\alpha+\beta}$ .
- e) En déduire quelle courbe il faut tracer pour déterminer l'ordre  $\alpha + \beta$  au moyen d'une régression linéaire.
- f) Effectuer l'exploitation, conclure sur l'ordre trouvé et sur la précision du résultat.



La méthode différentielle précédente conduit à penser que l'ordre de la réaction est très probablement de  $\alpha + \beta = 1$ .

- g) Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par la **méthode intégrale**. Donner la constante de vitesse  $k_{app}$  avec précision.

*Remarque : l'énoncé de cette question g) est volontairement succinct. À vous de justifier quelle courbe il faut tracer, de faire l'exploitation et de donner les conclusions.*

### 3) Deuxième suivi spectrophotométrique

On réalise la même expérience que précédemment, mais en choisissant les conditions initiales différemment :

$$[I_3^-]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [N_3^-]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

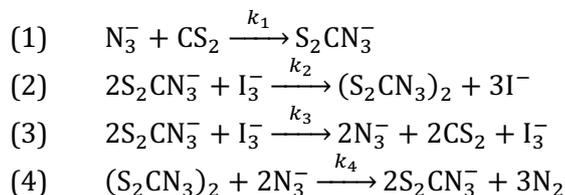
Dans ces conditions, on s'aperçoit que l'absorbance décroît linéairement avec le temps.

Après avoir atteint la valeur zéro, l'absorbance n'évolue plus.

- a) En déduire les ordres  $\alpha$  et  $\beta$  en justifiant très soigneusement la réponse.  
 b) En déduire, à partir de  $k_{app}$  de la question 2, la constante de vitesse réelle  $k$  de la réaction.  
 La concentration de  $CS_2$  dans les conditions de l'expérience est estimée à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## B) Mécanisme réactionnel

On propose pour la réaction le mécanisme suivant :

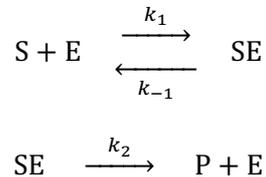


Les intermédiaires  $S_2CN_3^-$  et  $(S_2CN_3)_2$  sont des intermédiaires très réactifs à courte durée de vie.

- 4) Établir la loi de vitesse de la réaction (si une méthode d'approximation est nécessaire, l'énoncer.)  
 Donner l'expression de  $k$  en fonction des constantes de vitesses  $k_i$  des différentes étapes.
- 5) Par comparaison avec les résultats expérimentaux de la partie A, choisir la bonne réponse parmi ces trois propositions en justifiant :
- Le mécanisme proposé est faux ;
  - Il est possible que le mécanisme proposé soit le bon ;
  - Il est certain que le mécanisme proposé est le bon.

## 5 MODÈLE DE LA CATALYSE ENZYMATIQUE

Les réactions dans le monde du vivant ont besoin d'être accélérées par l'action des enzymes, catalyseurs de haute spécificité dont la structure est celle des protéines. La transformation du réactif, appelé dans ce cas le substrat S en un produit P, catalysée par l'enzyme E suit alors le mécanisme simplifié présenté ci-dessous :



SE est un intermédiaire de réaction, appelé complexe enzyme-substrat. On désire établir la loi cinétique de ce type de mécanisme en fonction des grandeurs accessibles lors d'expériences in vitro, c'est-à-dire les concentrations introduites en substrat et en enzyme.

Dans toutes les expériences, la concentration introduite en enzyme, notée  $[E]_0$  est toujours très inférieure à la concentration introduite en substrat  $[S]_0$ .

### Établissement de la loi cinétique

- 1) On définit la vitesse  $v$  de la réaction comme la vitesse de formation du produit P. Donner l'expression de  $v$  en fonction de  $k_2$  et  $[SE]$ .
- 2) Afin d'expliquer des résultats expérimentaux, en 1913, Leonor Michaelis et Maud Menten firent l'hypothèse que la concentration du complexe enzyme-substrat atteint rapidement une concentration quasi-stationnaire dans le milieu.  
Comment peut-on justifier une telle hypothèse ?  
En déduire l'expression de  $v$  qu'ils trouvèrent en fonction de  $[S]$ , de  $k_2$ , du rapport  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  (constante appelée constante de *Michaelis-Menten*) et de  $[E]_0$ , concentration en enzyme introduite dans le système.
- 3) Il est souvent plus facile de mesurer la vitesse initiale de la réaction, notée  $v_0$ . Donner l'expression de  $v_0$  en fonction de la concentration introduite en substrat  $[S]_0$ .

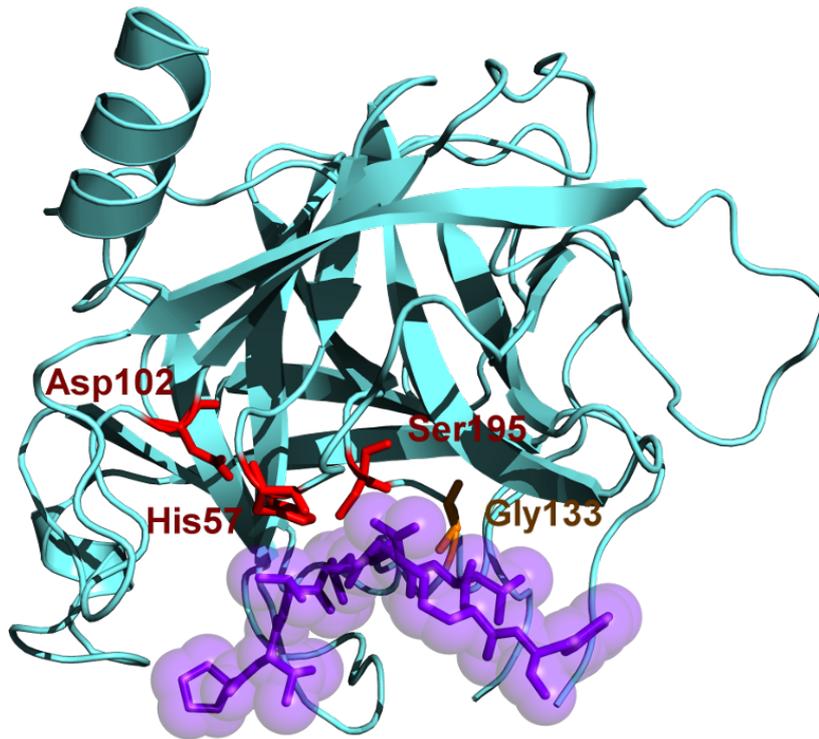
### Analyse graphique

- 4) Tracer et commenter l'allure du graphe donnant la vitesse initiale  $v_0$  en fonction de la concentration introduite en substrat  $[S]_0$ . Exprimer la vitesse asymptotique  $v_{0max}$  en fonction de  $k_2$  et  $[E]_0$  puis exprimer  $v$  en fonction de  $v_{0max}$  notamment.
- 5) Comment peut-on mesurer graphiquement la valeur de  $K_M$ , constante de Michaelis-Menten ? Quel sens chimique peut-on donner à la valeur de  $K_M$  pour une catalyse enzymatique ?
- 6) Expérimentalement, on réalise plusieurs expériences en mesurant pour chacune d'elles  $v_0$  pour  $[S]_0$  donnée. Afin d'améliorer la mesure de  $K_M$ , on trace alors  $\frac{1}{v_0}$  en fonction de  $\frac{1}{[S]_0}$  (représentation dite de Lineweaver et Burke). Comment détermine-t-on alors  $K_M$  ? Comment évalue-t-on  $k_2$  ? En quoi cette méthode améliore-t-elle la précision des mesures ?

## 6 ÉTUDE DU MODE D'ACTION D'UNE ENZYME DIGESTIVE

La *chymotrypsine* est une enzyme digestive sécrétée par le pancréas. Elle catalyse l'hydrolyse de certaines liaisons peptidiques dans les protéines ( $R_1\text{-CO-NHR}_2 + \text{H}_2\text{O} = R_1\text{-COOH} + R_2\text{NH}_2$ ).

Le site actif de la chymotrypsine comporte une poche hydrophobe dans laquelle se loge l'acide aminé du substrat, ce qui permet le positionnement de la liaison à cliver en regard de la sérine catalytique (notée Ser195).

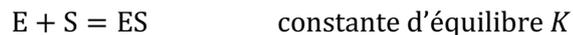


**Représentation d'une  $\alpha$ -chymotrypsine ayant fixé une protéine à hydrolyser (complexe ES)**

- 1) Localiser sur le schéma précédent : le site actif de la chymotrypsine, la protéine à hydrolyser, la liaison peptidique à cliver. Justifier le terme de « poche hydrophobe ».

Le mécanisme de l'hydrolyse peut être résumé par les étapes suivantes :

a) la protéine substrat ( $R_1$ -CO-NHR<sub>2</sub> notée S) se fixe à l'enzyme E pour former le complexe ES schématisé ci-dessus. Cette fixation peut être modélisée par un équilibre rapide d'équation :



b) Une première étape, mettant en jeu les parties Asp102, His57 et Ser195 provoque la rupture de la liaison peptidique, avec départ de la partie amine R<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Ne reste alors dans le site actif que la partie R<sub>1</sub>-CO- estérifiée sur la sérine Ser195). Ce complexe est noté ES'. L'équation de cette étape peut être modélisé comme un acte élémentaire qui aurait l'équation :



c) Enfin, la liaison ester de ES' est hydrolysée, ce qui libère l'acide carboxylique R<sub>1</sub>-COOH, noté P. On peut modéliser cette étape par l'acte élémentaire :



On réalise un suivi cinétique in vitro, en choisissant des conditions initiales telles que  $[S]_0 \gg [E]_0$ .

- 2) Montrer que dans les premiers instants de la réaction, moyennant des hypothèses que l'on précisera, la vitesse de formation du produit P peut se mettre sous la forme  $v_0 = \frac{k_{cat}[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_M}$  ; exprimer  $K_M$  et  $k_{cat}$  en fonction de  $K$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .
- 3) Quelle est la vitesse maximale  $v_{max}$  de la réaction en excès de substrat ?
- 4) Que représente  $K_M$  ? L'exprimer en fonction des concentrations courantes en E, S, ES et ES' et lui donner un sens chimique.
- 5) Que devient l'expression de la vitesse dans le cas particulier où  $k_2 \gg k_3$  ? Commenter.