

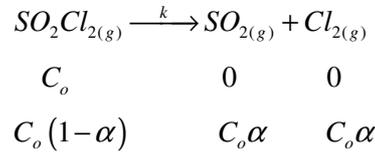
## ELEMENTS de CORRECTION - TD Chapitre T4

### Cinétique des mécanismes réactionnels

#### Exercice n°4 : Dissociation du chlorure de sulfuryle (\*\*)

1)

- a) Tableau d'avancement en mol.L<sup>-1</sup> de la réaction avec le **taux de conversion  $\alpha(t)$**  comme paramètre mesurant l'évolution de la composition :



La première ligne représente la composition du mélange gazeux à l'instant initial et la seconde la composition à un instant t quelconque.

- b) Dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre :  $v = k.[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ ,  $v$  étant à la fois la vitesse globale du processus et la vitesse de disparition de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , on a :

$$\begin{aligned}
 v = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2] &= -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} & \Rightarrow v = kC_o(1-\alpha) = -\frac{d(C_o(1-\alpha))}{dt} = C_o \frac{d\alpha}{dt} \\
 \Rightarrow k(1-\alpha) &= \frac{d\alpha}{dt}
 \end{aligned}$$

Séparation des variables et intégration :

$$\Rightarrow \int_0^t k dt = \int_{\alpha(0)=0}^{\alpha(t)} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} \quad \Rightarrow kt = -\ln(1-\alpha) \quad \Rightarrow t = -\frac{\ln(1-\alpha)}{k}$$

- c) Pour vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec cette loi de vitesse, on entreprend une régression linéaire sur les points expérimentaux  $\ln(1-\alpha) = f(t)$ . On obtient un coefficient de corrélation  $R^2$  supérieur à 0.9999, une pente  $a = -3.31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et une ordonnée à l'origine  $b = -4.22 \cdot 10^{-4}$ .  
Donc une valeur moyenne de  $k$  est  **$3.31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$** .

2)

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif en défaut a été consommé, donc dans la mise en équation, il correspond à  $t(\alpha=50\%)$ , c'est-à-dire  $t_{1/2} = -\frac{\ln(1-1/2)}{k} = \frac{\ln 2}{k}$ . Aux deux températures  $T_1$  et  $T_2$ ,

on a donc :  $\tau_1 = \frac{\ln 2}{k_1}$  et  $\tau_2 = \frac{\ln 2}{k_2}$ . D'autre part, on écrit la loi d'Arrhénius aux deux températures  $T_1$  et  $T_2$  :  $k_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}}$

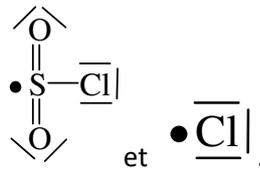
et  $k_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}}$ .

D'où la relation entre temps de demi-réaction et température :  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = e^{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$ . Et donc  $E_a = \frac{R \ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$ .

Application numérique :  $E_a = 210.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3) On admet pour la réaction étudiée, l'intervention d'un mécanisme radicalaire en quatre étapes.

- a) Il y a deux intermédiaires réactionnels dans ce mécanisme :  $\text{Cl}^\circ$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}^\circ$ . Ces espèces comportent un électron célibataire, ce sont des espèces dites radicalaires.
- b) Les écritures  $\text{Cl}^\circ$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}^\circ$  se justifient à l'aide des représentations de Lewis :



- c) Ce mécanisme correspond à une *réaction en chaîne* : dans l'étape 1, le centre actif  $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$  est formé, c'est l'étape d'*initiation*, dans les étapes 2 et 3, il est respectivement consommé puis régénéré, ce sont les deux étapes de *propagation* et enfin, dans l'étape 4, il est définitivement consommé, c'est l'étape de *termination*.
- d) Montrons que la vitesse de réaction  $v$  est définie de manière non équivoque :

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

Or, d'après le mécanisme, on a :

$$-\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_3 \qquad +\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = v_2 + v_4 \qquad +\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = v_3 + v_4$$

Les espèces radicalaires étant très souvent des espèces instables, on peut supposer que  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$  sont des intermédiaires réactionnels instables et leur appliquer l'AEQS. On considère que leur vitesse globale de formation est quasiment nulle :

$$\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \approx 0$$

$$\frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \approx 0$$

$$\text{D'où : } \begin{cases} v_1 + v_3 = v_2 + v_4 \\ v_1 + v_2 = v_3 + v_4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_3 = v_2 \\ v_1 = v_4 \end{cases} \text{ (somme et différence membre à membre des équations précédentes)}$$

$\Rightarrow v_1 + v_3 = v_2 + v_4 = v_3 + v_4$  donc la vitesse globale de réaction est bien définie de manière univoque.

$$\text{e) } \begin{cases} v_3 = v_2 \\ v_1 = v_4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_3 [\text{SO}_2\text{Cl}_2] [\text{Cl}^\bullet] = k_2 [\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet] \\ k_1 [\text{SO}_2\text{Cl}_2] = k_4 [\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet] [\text{Cl}^\bullet] \end{cases}$$

En faisant le produit et le quotient membre à membre, des expressions précédentes, on obtient :

$$\begin{cases} [\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2] \\ [\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} \end{cases}$$

$$v = v_1 + v_3 = k_1 [\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3 [\text{SO}_2\text{Cl}_2] [\text{Cl}^\bullet] \qquad \Rightarrow v = k_1 [\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

$$\Rightarrow v = \left( k_1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} \right) [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

- f) Cette réaction admet un ordre global égal à 1. La constante de vitesse expérimentale s'exprime, à l'aide des constantes de vitesse des actes élémentaires :  $k = k_1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}$ . On retrouve bien la loi de vitesse expérimentale.

- g) La première étape ayant une très faible probabilité de se produire, le premier terme de  $v$  est négligeable devant le second :  $v \approx \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ . Et la constante de vitesse  $k$  approchée est  $k' \approx \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}$ .

**Exercice n°5 : Catalyse enzymatique**

1)  $v = v_2 = k_2 [SE]$

- 2) L'énoncé ne donne pas d'indications quant à la stabilité de l'intermédiaire SE. En revanche on sait que l'enzyme est introduite en faible quantité par rapport au substrat. Donc le complexe SE sera nécessairement lui aussi en faible quantité. On peut donc faire l'hypothèse que sa concentration restant faible, elle sera quasi-constante :  $d[SE]/dt \approx 0$  (voir l'exemple numérique dans le cours).

$$\frac{d[SE]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

En régime quasi-stationnaire, on a donc :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

On en tire :

$$k_1[S][E] = (k_{-1} + k_2)[SE]$$

L'énoncé demande l'expression de la vitesse en fonction de la concentration de S uniquement (et de constantes, dont la concentration initiale en enzyme  $[E]_0$ ). Il faut donc faire un bilan de matière pour exprimer  $[E]$ . D'après le mécanisme, l'enzyme que l'on a introduite se retrouve à chaque instant soit libre, soit complexée, on a donc :

$$[E]_0 = [E] + [SE]$$

En introduisant dans l'expression précédente, on obtient :

$$k_1[S][E]_0 - k_1[S][SE] = (k_{-1} + k_2)[SE]$$

$$[SE] = \frac{k_1[S][E]_0}{k_1[S] + (k_{-1} + k_2)} = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

... en posant  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ , constante de Michaelis-Menten.

On peut maintenant introduire cette relation dans l'expression de la question 1 :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

- 3) Lorsqu'on se place aux temps courts (mais après la durée d'induction, pour que le régime quasi-stationnaire ait le temps de s'établir), la relation précédente devient :

$$v_0 = \left. \frac{d[P]}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}$$

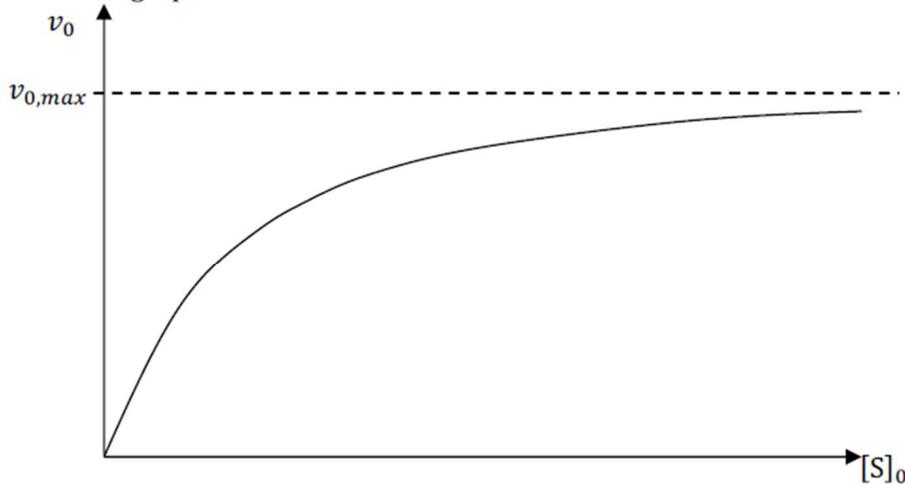
**Analyse graphique**

- 4) Quand  $[S]_0$  augmente,  $\frac{K_M}{[S]_0}$  diminue donc  $v_0$  augmente :  $v_0$  est une fonction croissante de  $[S]_0$ .

Pour les **faibles concentrations**, telles que  $[S]_0 \ll K_M$ , on a  $\frac{K_M}{[S]_0} \gg 1$ , donc on trouve  $v_0 \approx \frac{k_2}{K_M} [E]_0 [S]_0$  :  $v_0$  est proportionnelle à  $[S]_0$ .

Pour les **concentrations élevées**, telles que  $[S]_0 \gg K_M$ , on a  $\frac{K_M}{[S]_0} \ll 1$ , donc  $v_0$  tend asymptotiquement vers la valeur  $v_{max} = k_2[E]_0$ .

Allure du graphe :



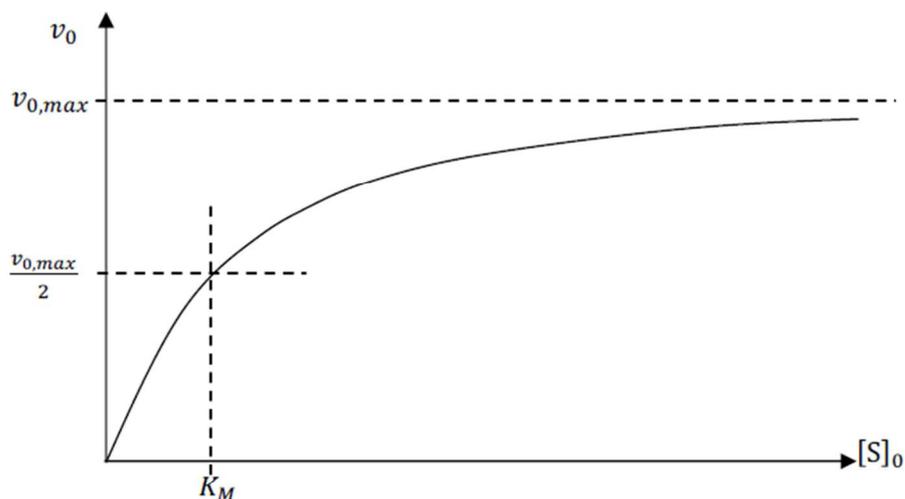
L'expression de  $v_0$  en fonction de  $v_{0,max}$  est :

$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = \frac{v_{0,max}}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}$$

5) Comme on l'a vu à la question précédente, le système change de loi cinétique limite selon que  $[S]_0$  est grand ou petit devant  $K_M$ . On peut s'intéresser au cas où  $[S]_0 = K_M$ , on obtient alors :

$$v_0 = \frac{v_{0,max}}{2}$$

On peut donc lire la valeur de  $K_M$  sur le graphe précédent en recherchant l'abscisse du point pour lequel  $v_0 = \frac{v_{0,max}}{2}$  :



**Plus  $K_M$  est petit**, plus la valeur  $\frac{v_{0,max}}{2}$  sera atteinte rapidement (c'est à dire que la vitesse augmente vite, même pour des faibles concentrations de substrat) : **l'enzyme est donc plus efficace quant à son interaction avec le substrat.**

Ceci est à relier au fait que si le rapport  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  diminue, cela signifie que  $k_1$  devient plus grand devant  $k_{-1} + k_2$ , autrement dit que **l'enzyme a une meilleure affinité pour le substrat** (le complexe SE se forme plus facilement qu'il ne se détruit).

6) On reprend l'expression de la question 3 et on l'inverse :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2[E]_0} + \frac{K_M}{k_2[E]_0} \times \frac{1}{[S]_0}$$

Ainsi, si  $[E]_0$  ne change pas entre les expériences, si on porte les points  $\frac{1}{v_0}$  en fonction de  $\frac{1}{[S]_0}$  sur un graphe, on obtiendra des points alignés (représentation de Lineweaver et Burke).

On réalise une régression linéaire pour obtenir :

- le coefficient directeur  $a$ , que l'on identifie à  $\frac{K_M}{k_2[E]_0}$  ;

- l'ordonnée à l'origine  $b$ , que l'on identifie à  $\frac{1}{k_2[E]_0}$ .

La constante de Michaelis peut donc être déterminée en effectuant le rapport :

$$K_M = \frac{a}{b}$$

Cette méthode est beaucoup plus précise que celle de la question 6 : elle est en effet issue d'un grand nombre de mesures et d'une régression linéaire, alors qu'à la question 6 on prenait juste un point particulier, dont la précision était médiocre car il n'est pas évident de connaître  $v_{0,max}$  à partir d'une évolution asymptotique...

La constante  $k_2$  s'obtient à partir de l'ordonnée à l'origine par :

$$k_2 = \frac{1}{b[E]_0}$$

Cette valeur  $k_2$  traduit **l'efficacité catalytique de l'enzyme**.