

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-28

Question de cours :

Évolution des systèmes chimiques : définition de la vitesse, loi de vitesse et ordre de réaction.

Exercice 1.A : Formation de la cyanhydrine

On étudie la cinétique de formation de la cyanhydrine synthétisée par addition de l'acide cyanhydrique sur l'éthanal à $T = 298$ K dans un milieu tamponné à $pH = 4.2$ pour une concentration initiale en HCN notée c_0 et une concentration initiale en éthanal notée c'_0 : $\text{HCN} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant ($t_{\frac{1}{2}}$ représente de temps de demi-réaction) :

Expériences	1	2	3	4	5
$c_0 \text{ mol L}^{-1}$	0.20	0.10	0.05	0.10	0.10
$c'_0 \text{ mol L}^{-1}$	0.01	0.10	0.05	0.005	0.001
$t_{\frac{1}{2}} \text{ mol L}^{-1}$	660	1900	3800	1320	1320

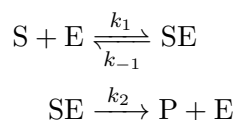
FIGURE 1 – Évolution de quelques propriétés cinétiques de la réaction de formation de la cyanhydrine.

Déterminer, dans ces conditions expérimentales choisies, l'ordre global de la réaction et l'ordre partiel par rapport à chaque réactif. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k . On notera la vitesse de la réaction sous la forme :

$$v = k [\text{HCN}]^\alpha [\text{CH}_3\text{CHO}]^\beta \quad (1)$$

Exercice 2.A : 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 et le produit P, catalysée par l'enzyme E suit alors le mécanisme simplifié présenté dans la figure ci-contre :



ES est un intermédiaire de réaction, appelé complexe enzyme-substrat. ON désure établir la loi cinétique de ce type de mécanisme en fonction de grandeurs accessibles lors des expériences *in vitro*, c'est-à-dire les concentrations introduites en substrat en enzyme. Dans toutes les expériences, la concentration introduite en enzyme, notée $[E]_0$ est toujours très inférieure à la concentration introduite en substrat $[S]_0$.

I. Établissement de la loi cinétique

- 1 On définit la vitesse r de la réaction comme la vitesse d'appartition du produit P . Donner l'expression de r en fonction de k_2 .
- 2 Afin d'expliquer des résultats expérimentaux, en 1913 Léonor Michaelis et Maud Menten firent l'hypothèse que la première étape constitue un pré-équilibre rapide, c'est-à-dire qu'à chaque instant, la vitesse de réaction dans le sens direct est égale à la vitesse de réaction dans le sens contraire, pour la première étape.
En déduire l'expression de r qu'ils trouvèrent en fonction de $[S]$, de k_2 , du rapport $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$ 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 r_0 . Donner l'expression de r_0 en fonction de la concentration introduite en substrat $[S]_0$.
- 4 Ultérieurement aux travaux initiaux de Michaelis et Menten, des auteurs ont proposé de substituer à l'hypothèse de pré-équilibre rapide, l'hypothèse de l'état quasi stationnaire appliquée au complexe enzyme-substrat. Montrer que la loi de vitesse r obtenue est comparable à celle trouvée à la question I.2

II. Analyse graphique

- 1 Tracer et commenter l'allure du graphe donnant la vitesse initiale r_0 en fonction de la concentration introduite en substrat $[S]_0$. Exprimer la vitesse asymptotique r_{0max} en fonction de k_2 et $[E]_0$, puis exprimer r en fonction de r_{0max} notamment.
- 2 Comment peut-on mesurer graphiquement la valeur K_M , constante de Michaelis-Menten ? Afin d'avoir une bonne adaptation de l'enzyme au substrat, faut-il que K_M soit élevée ou faible ?
- 3 Expérimentalement, on réalise plusieurs expériences en mesurant pour chacune d'elle r_0 pour $[S]_0$ donné. Afin d'améliorer la mesure de K_M , on trace alors $\frac{1}{r_0}$ en fonction de $\frac{1}{[S]_0}$ (représentation dites de Lineweaver-Burle). Comment lit-on alors K_M ? Comment évalue-t-on k_2 ? En quoi cette méthode améliore-t-elle la précision des mesures ?

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

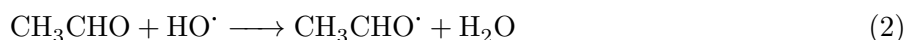
2018-11-28

Question de cours :

Cinétique en réacteur ouvert : Principe général. Vous vous appuyerez sur un bilan de matière proprement introduit et définirez à minima la notion de temps de passage.

Exercice 1.B : Action des radicaux hydroxyle

La réaction entre l'éthanal CH_3CHO et les radicaux HO^\cdot a été étudié à 298 K :



La concentration initiale en éthanal vaut $3.3 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ et est très supérieure à celle en radicaux HO^\cdot . On a relevé les données suivantes, concernant le rapport entre la concentration en HO^\cdot et sa concentration initiale en fonction du temps :

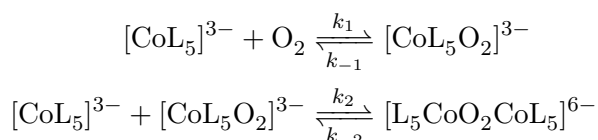
$t \text{ (} 10^{-3} \text{ s)}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.5
$\frac{[\text{HO}^\cdot]}{[\text{HO}^\cdot]_0}$	1	0.55	0.31	0.16	0.09	0.05	0.03	0.01

- 1 Écrire la loi de vitesse de cette réaction dans l'hypothèse où elle admet un ordre.
- 2 Montrer que cette réaction admet un ordre global apparent égal à 1 et déterminer sa constante de vitesse apparente k_{app} . Cette étude a également été menée pour différentes concentrations initiales en éthanal, et les différentes constantes de vitesse apparentes ont été déterminées et rassemblées dans le tableau.
- 3 Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à l'éthanal ainsi que la constante de vitesse globale k de la réaction.

$[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 \text{ (} 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3})$	1.2	2.4	4.0	5.1
$k_{app} \text{ (} 10^3 \text{ s}^{-1})$	1.12	2.1	3.65	4.5

Exercice 2.B : Cinétique de fixation du dioxygène par un complexe de cobalt (II)

Le complexe aquapentacyanocobaltate(II) $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, noté $[\text{CoL}_5]^{3-}$ par souci de simplification, fixe de façon renversible le dioxygène suivant le mécanisme ci-dessous :



On note M le monomère $[\text{CoL}_5\text{O}_2]^{3-}$ et D le dimère $[\text{L}_5\text{CoO}_2\text{CoL}_5]^{6-}$.

- 1 Donner l'expression de la vitesse r de formation de D aux temps courts, où la concentration en D reste faible et où la concentration en O_2 reste voisine de sa concentration initiale. Cette hypothèse d'étude à des temps courts est supposée vérifiée dans la suite du problème.
- 2 En appliquant le principe de l'AEQS au complexe intermédiaire M, montrer que la r s'exprime sous la forme :

$$r = k_{obs} [O_2] \quad (3)$$

Donner l'expression de k_{obs} en fonction de k_1, k_{-1}, k_2 et $[[CoL_5]^{3-}]$. On suppose, dans la suite du problème, que cette hypothèse appliquée à M est vérifiée.

- 3 Montrer que dans des conditions où le complexe $[CoL_5]^{3-}$ est en concentration élevée et largement en excès par rapport au dioxygène, cette expression se simplifie et donner l'expression de k_1 en fonction de k_{obs} et $[[CoL_5]^{3-}]$.
- 4 Le tableau suivant donne les résultats d'une étude cinétique effectuée à la température de 5 °C, par mélange d'une solution de complexe $[CoL_5]^{3-}$ préalablement désaérée, avec de l'eau saturée en dioxygène et en suivant la formation du produit D par spectrophotométrie ultraviolet par mesure de son absorbance entre 360 nm et 390 nm. Vérifier si la loi établie à la question 3. est satisfaisante et, si c'est possible, déterminer la constante k_1 .

$10^3 [CoL_5]^{3-} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	9.2	4.3	3.2	2.8	2.2	2.2	1.1
$k_{obs} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	126	69	37	41	37	25	17

- 5 Dans les conditions opératoires où l'expression établie à la Q2 ne peut être simplifiée, on peut en étudiant les variation de k_{obs} avec $[[CoL_5]^{3-}]$, accéder à la fois à la constante de la vitesse k_1 et au rapport $\frac{k_{-1}}{k_2}$. Expliquer.
- 6 Montrer que, en déterminant par ailleurs la constante de vitesse k_{-2} , on a ainsi accès à la constante thermodynamique $K_{O_2}^{II}$ associé à l'équilibre de fixation du dioxygène sous forme D à la partir de $[[CoL_5]^{3-}]$.

Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-28

Question de cours :

Méthodes de détermination de la loi de vitesse : principe, avantage et inconvénient.

Exercice 1.C : Suivi conductimétrique

On désire étudier la réaction de substitution nucléophile suivante : La cinétique de la réaction est

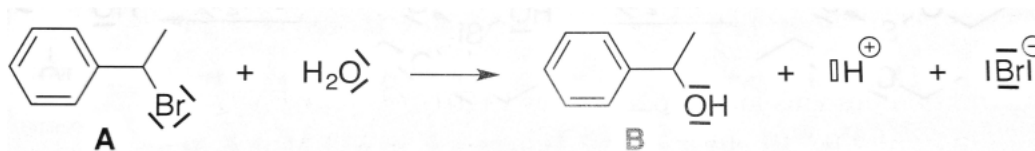


FIGURE 2 – Substitution nucléophile le 1-bromo-1-phényléthane.

suivie par conductimétrie en mesurant la conductance G de la solution en fonction du temps. La conductivité σ de la solution est directement proportionnelle à la conductance : $\sigma = K \cdot G$, où K est la constante de cellule (exprimée en m^{-1}). Par ailleurs, la conductivité molaire de la solution a pour expression :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^o c_i \quad (4)$$

où λ_i^o représente la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion i (en $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$) et c_i la concentration de l'ion i (en mol L^{-1}). On plonge une cellule de conductimétrie dans 100 mL d'eau distillée. On introduit 0.010 mol de composé **A** en déclenchant le chronomètre et on suit l'évolution de la conductance de la solution en fonction du temps.

- 1 Peut-on observer un ordre partiel par rapport à l'eau ? Justifier
- 2 Exprimer la vitesse de la réaction en désignant par k la constante de vitesse.
- 3 On désigne par σ la conductivité de la solution à l'instant t ; σ_∞ la conductivité de la solution au bout d'un temps assez long pour considérer la réaction totale ; c_0 la concentration initiale en A et c la concentration en A à l'instant t .
 - a Justifier que la cinétique peut être suivie par mesure de la conductivité de la solution.
 - b Exprimer σ et σ_∞ en fonction de c_0 , c , $\lambda_{H_3O^+}^o$ et $\lambda_{Br^-}^o$
 - c Montrer que le tracé de $\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}$ en fonction du temps permet de vérifier que la cinétique de la réaction est compatible avec l'ordre 1 par rapport à A.
- 4 On relève les données expérimentales suivantes : On mesure $\sigma_\infty = 1.6692 \text{ mS cm}^{-1}$.

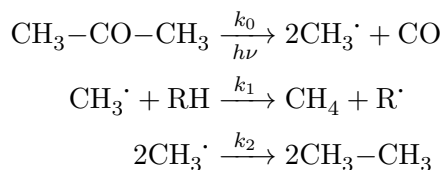
$t(s)$	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135
$\sigma \text{ (mS cm}^{-1}\text{)}$	0.0313	0.0613	0.0888	0.1163	0.1513	0.1763	0.2063	0.2313	0.2613	0.2863

FIGURE 3 – Évolution de la conductivité en fonction du temps de réaction.

- a Ces résultats expérimentaux sont-ils en accord avec un ordre 1 par rapport à A ?
- b Déterminer la constante de vitesse apparente de la réaction.

Exercice 2.C : Photolyse de la propanone

En phase liquide et sous irradiation (réaction photochimique), la propanone se dissocie. Le mécanisme suivant est proposé pour décrire l'évolution du système.



La molécule RH représente une molécule de solvant donneur d'atomes d'hydrogène. Sa concentration sera supposée constante lors de l'expérience. D'autre part, le système est étudié au voisinage du temps initial, donc dans des situations où la concentration en propanone est proche de la concentration initiale. Pour simplifier les notations, la molécule de propanone sera notée P , sa concentration $[\text{P}]$ et la concentration initiale en propanone $[\text{P}]_0$. Le mécanisme proposé ne cherche pas à décrire le devenir de l'intermédiaire $\text{R}\cdot$.

Application du principe de Bodenstein L'intermédiaire réactionnel étant très instable, il est possible de lui appliquer le principe des états quasi stationnaires (ou principe de Bodenstein).

- 1 Dans le cadre de cette approximation, quelle est la concentration en intermédiaire $\text{CH}_3\cdot$ au voisinage du temps initial ?
- 2 Dans ces conditions quelles sont les vitesses d'apparition des différents produits ?

Validité du principe de Bodenstein Dans cette partie, on cherche à établir les conditions d'application du principe de Bodenstein à l'intermédiaire $\text{CH}_3\cdot$.

- 1 Établir l'équation différentielle vérifiée par la concentration en radical méthyle $\text{CH}_3\cdot$.
- 2 Intégrer cette équation en tenant compte du comportement asymptotique de la solution de $\text{CH}_3\cdot$.
- 3 En étudiant sommairement la courbe, montrer qu'il est possible de définir un temps τ caractéristique de l'établissement du régime de Bodenstein.