

CINÉTIQUE CHIMIQUE

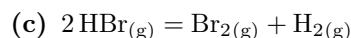
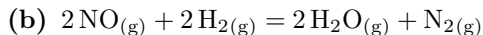
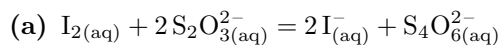
Tester les bases

Exercice CIN.1 : Vitesse de réaction

Thème(s) abordé(s) : expression de la vitesse d'une réaction, vitesse d'apparition, de disparition.

1. Rappeler le lien entre la vitesse volumique de réaction v_r et la concentration des réactifs et des produits. Le volume de l'enceinte dans laquelle la transformation se déroule est supposé constant.

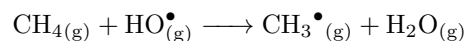
2. Pour chacune des réactions suivantes, écrire la vitesse volumique de réaction en fonction de la concentration de chaque espèce physicochimique.



Exercice CIN.2 : Vitesse de réaction et température

Thème(s) abordé(s) : loi d'ARRHÉNIUS, énergie d'activation.

La voie privilégiée de disparition du méthane de la basse atmosphère est une transformation avec le radical hydroxyle HO^\bullet modélisée par la réaction suivante :



Ci-dessous sont rassemblées des valeurs de constante de vitesse k de la réaction bimoléculaire entre le méthane et le radical hydroxyle pour différentes températures T .

T / K	300	295	263	223	218	213	206	200	195
$k / 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	3,72	3,36	1,60	0,468	0,389	0,321	0,241	0,18	0,147

1. Dans le cas d'une réaction bimoléculaire, rappeler l'équation d'ARRHÉNIUS. Définir les différents termes et préciser leur unité.

2. Quel est l'ordre global de cette réaction ? Justifier succinctement.

3. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation \mathcal{E}_a et du facteur de fréquence A de cette réaction. Quelle est la signification physique de l'énergie d'activation ?

S'entraîner

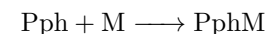
Exercice CIN.3 : Métallation des porphyrines (agrégation interne 2022)

Thème(s) abordé(s) : absorbance, loi de BEER-LAMBERT, méthode intégrale.

On étudie la métallation de la porphyrine ainsi préparée afin de pouvoir éventuellement y insérer un atome émetteur alpha pour une utilisation en alpha-immunothérapie. Par exemple le ^{213}Bi dont la demi-vie vaut 45,6 min.

La cinétique de la réaction de métallation est suivie par spectroscopie UV-visible : le pic à 424 nm caractéristique de la porphyrine 8 (notée Pph) permet de suivre l'avancement de la réaction.

La réaction de métallation par un métal M est modélisée par l'équation :



La réaction est menée dans le DMSO, en présence de DIPEA (N,N-diisopropyléthylamine). La concentration initiale en porphyrine vaut $c_0 = 8,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le métal M est introduit à la concentration $5c_0$. Les auteurs de l'étude annoncent que la réaction est quasi-totale en 10 h.

Le tableau suivant donne les relevés des absorbances à 424 nm.

t / min	0	40	100	220	280	400
A	2,114	1,154	0,775	0,414	0,341	0,244

1. Montrer que les valeurs du tableau sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2 par rapport à Pph, et d'ordre 0 par rapport au métal. Déterminer la valeur de la constante cinétique correspondante.

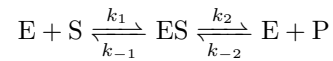
2. Calculer le temps au bout duquel 90 % de la porphyrine a été métallée. Commenter cette valeur au regard de son utilisation potentielle.

Approfondir

Exercice CIN.4 : Modèle de MICHAELIS-MENTEN (agrégation interne 2019)

Thème(s) abordé(s) : mécanismes réactionnels

Un modèle cinétique de catalyse enzymatique souvent employé est le modèle dit de MICHAELIS-MENTEN décrit sur la figure suivante. Dans ce modèle, E, S, P et ES désignent respectivement l'enzyme, le substrat susceptible de réagir avec l'enzyme, le produit de la réaction et le complexe enzyme-substrat. Les différentes constantes notées k_i ou k_{-i} désignent les constantes de vitesse des réactions associées. Chaque étape du mécanisme proposé est considérée comme un acte élémentaire de VAN'T HOFF.



1. Quelles hypothèses sont formulées lorsqu'une étape de réaction est considérée comme un acte élémentaire de VAN'T HOFF ?
2. Exprimer la concentration en ES en fonction des concentrations en espèces E, S et P ainsi que des quatre constantes cinétiques, dans l'hypothèse d'une concentration en complexe enzyme-substrat constante.
3. Le modèle s'intéresse à l'évolution de la vitesse initiale de la réaction v_0 , de la transformation chimique c'est-à-dire lorsque le produit P n'est pas encore présent en quantité significative. Donner l'expression simplifiée de la concentration en ES en fonction des concentrations en espèces E et S de trois constantes cinétiques.
4. La constante de MICHAELIS-MENTEN, notée K_{MM} est définie comme le rapport du produit des concentrations en E et en S sur la concentration en Es. Donner l'expression de K_{MM} en fonction de trois constantes cinétiques.
5. La concentration totale en enzyme est notée $[E]_0$. Exprimer la vitesse initiale v_0 de réaction en fonction de la concentration en S et des constantes k_2 et K_{MM} .
6. La valeur asymptotique de la vitesse initiale de la réaction pour de fortes concentrations initiales en S est notée $v_{0,max}$. Exprimer v_0 en fonction de $v_{0,max}$, de K_{MM} et de la concentration en substrat.
7. La linéarisation dite de LINEWEAVER-BURK de l'expression de v_0 décrit l'évolution de l'inverse de la concentration en S. Exprimer la pente et l'ordonnée à l'origine de cette linéarisation, permettant d'en déduire les valeurs de K_{MM} et $v_{0,max}$.

Dans leurs travaux originels (*Biochem Z. (1913), 49, 333*), Leonor MICHAELIS et Maud MENTEN ont étudié la dégradation du sucrose (ou saccharose) en fructose et glucose catalysée par une enzyme. Leurs résultats sont présentés dans le tableau suivant. Des valeurs indicatives de K_{MM} pour différentes enzymes sont également proposées.

v_0 / u.a.	3,636	3,636	3,236	2,666	2,114	1,466	0,866
[S] / mol · L ⁻¹	0,3330	0,1670	0,0833	0,0416	0,0208	0,0104	0,0052

enzyme	K_{MM} / mol · L ⁻¹
chymotrypsine	$1,5 \cdot 10^{-2}$
pepsine	$3,0 \cdot 10^{-4}$
tyrosyl-tRNA synthétase	$9,0 \cdot 10^{-4}$
ribonucléase	$7,9 \cdot 10^{-3}$
anhydrase carbonique	$2,6 \cdot 10^{-2}$
fumarase	$5,0 \cdot 10^{-6}$

1. Exploiter les données obtenues par MICHAELIS et MENTEN pour en déduire une valeur de K_{MM} pour la transformation étudiée. Peut-on lier la valeur plus ou moins élevée de la constante K_{MM} à l'affinité de l'enzyme pour le substrat ?