

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Tester les bases

Exercice CIN.1 : Vitesse de réaction

1. La vitesse volumique de réaction v_r est définie par :
$$v_r(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}(t)$$

Or, l'avancement est défini de telle sorte que $n_i(t) = n_{i,0} + \nu_i \xi(t)$, avec $n_i(t)$ la quantité de matière de l'espèce A_i à l'instant t , $\nu_{i,0}$ sa quantité de matière initiale, ν_i son coefficient stœchiométrique **algébrique** et ξ l'avancement de la réaction.

Ainsi, lorsque le volume de l'enceinte est constant, la vitesse peut donc s'écrire

$$v_r(t) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\xi}{V} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}}{V} \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right)$$

On reconnaît donc la concentration molaire de l'espèce A_i pour un volume V constant :

$$v_r(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}(t)$$

2. (a) $v_r = -\frac{d[I_2]}{dt}(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt}(t) = +\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}(t) = +\frac{d[S_4O_6^{2-}]}{dt}(t)$
 (b) $v_r = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt}(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt}(t) = +\frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}(t) = +\frac{d[N_2]}{dt}(t)$
 (c) $v_r = -\frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt}(t) = +\frac{d[Br_2]}{dt}(t) = +\frac{d[H_2]}{dt}(t)$

Exercice CIN.2 : Vitesse de réaction et température

1. La loi d'ARRHÉNIUS s'écrit :

$$k(T) = \mathcal{A} \cdot \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT} \right)$$

avec :

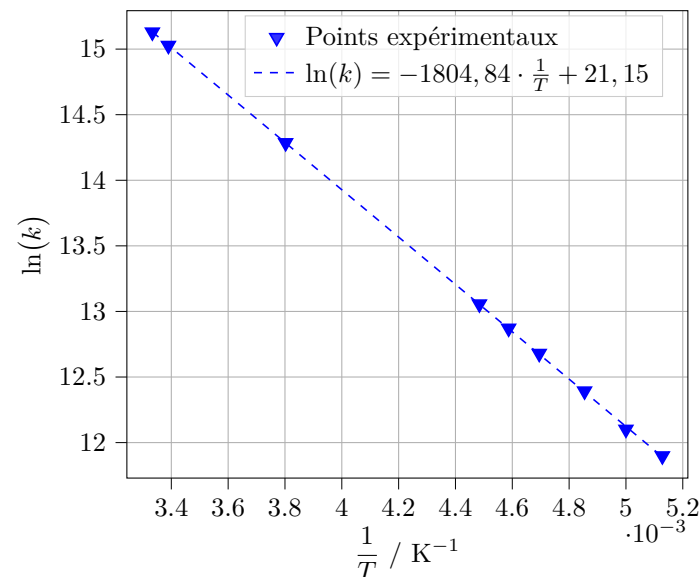
- k la constante de vitesse dont l'unité dépend de l'ordre de la réaction ;
- $\mathcal{A}$ le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence, de l'unité de k ;
- $\mathcal{E}_a$ l'énergie d'activation en $J \cdot mol^{-1}$;
- R la constante des gaz parfaits $R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;
- T la température en K.

2. Pour un ordre global 2, la loi de vitesse de la réaction s'écrit $v_r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ soit, en analyse dimensionnelle :

$$[v_r] = [k] \times [A]^2 \quad \text{soit} \quad [k] = \frac{[v_r]}{[A]^2} = \frac{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{(mol \cdot L^{-1})^2} = L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

Il s'agit donc d'un ordre global 2.

3. La loi d'ARRHÉNIUS peut s'écrire sous une forme linéarisée : $\ln(k) = \ln(\mathcal{A}) - \frac{\mathcal{E}_a}{RT}$
 Le tracé de $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne une droite dont la pente obtenue est égale à $-\frac{\mathcal{E}_a}{R}$ et l'ordonnée à l'origine donne $\ln(\mathcal{A})$.



On obtient donc l'énergie d'activation en multipliant la pente par $-R$:

$$\mathcal{E}_a = 15,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

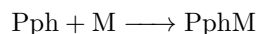
En prenant l'exponentielle de l'ordonnée à l'origine, on obtient le facteur pré-exponentiel :

$$\mathcal{A} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le facteur pré-exponentiel (également appelé *facteur de fréquence*) est lié à la fréquence des collisions des réactifs ainsi qu'aux effets stériques qui entrent en jeux lors de la réaction.

S'entraîner

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



- La vitesse de la réaction s'écrit : $v_r(t) = -\frac{d[\text{Pph}]}{dt}(t) = -\frac{d[\text{M}]}{dt}(t) = +\frac{d[\text{PphM}]}{dt}(t)$

La loi de vitesse a pour expression :

$$v_r(t) = k [\text{Pph}]^\alpha [\text{M}]^\beta$$

avec α et β les ordres partiels respectifs de Pph et M.

Si $\alpha = 2$ et $\beta = 0$, la loi de vitesse devient :

$$v_r(t) = k [\text{Pph}]^2$$

Pour montrer que cette relation est correcte, on utilise les données de l'énoncé. Tout d'abord, égalisons cette loi de vitesse à la définition de v_r afin d'obtenir une équation différentielle.

$$-\frac{d[\text{Pph}]}{dt}(t) = k [\text{Pph}]^2 \quad \text{soit} \quad -\frac{d[\text{Pph}]}{[\text{Pph}]^2} = k dt$$

L'intégration entre l'instant initial et un instant quelconque t donne :

$$\int_{[\text{Pph}]_0}^{[\text{Pph}](t)} -\frac{d[\text{Pph}]}{[\text{Pph}]^2} = k \int_0^t dt \quad \text{donc} \quad \left[\frac{1}{[\text{Pph}]} \right]_{[\text{Pph}]_0}^{[\text{Pph}](t)} = k(t - 0)$$

Finalement, la relation concentration-temps s'écrit :

$$\frac{1}{[\text{Pph}](t)} - \frac{1}{[\text{Pph}]_0} = kt$$

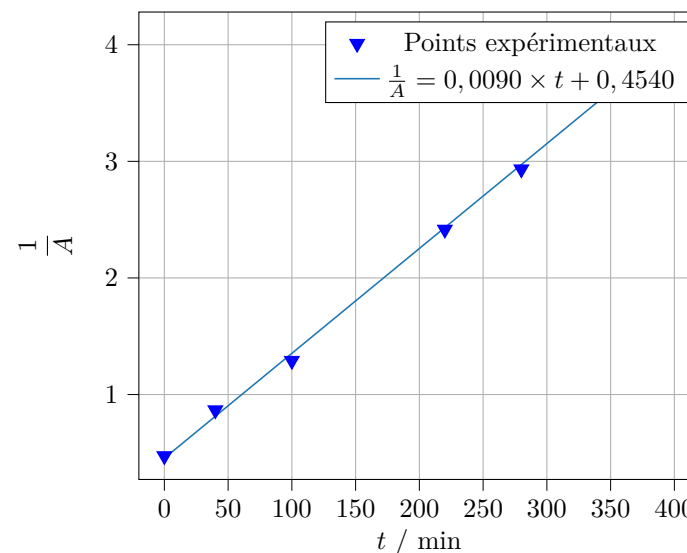
La loi de BEER-LAMBERT permet de relier la concentration à l'absorbance : $A = \varepsilon_\lambda \ell [\text{Pph}]$ donc :

$$\frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A_0} + \frac{k}{\varepsilon_\lambda \ell} t$$

Ne connaissant pas la valeur du coefficient d'extinction molaire ε_λ , il est possible de le relier aux conditions initiales, par la loi de BEER-LAMBERT encore une fois :

$$A_0 = \varepsilon_\lambda \ell [\text{Pph}]_0 \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A_0} + \frac{k [\text{Pph}]_0}{A_0} t$$

Le tracé de $\frac{1}{[\text{Pph}]} = f(t)$ donne la figure suivante, accompagnée de sa régression linéaire.



De cette régression linéaire, on déduit :

$$\frac{1}{A_0} = 0,4540 \quad \text{donc} \quad A_0 = 2,20$$

$$\frac{k [\text{Pph}]_0}{A_0} = 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad \text{donc} \quad k = \frac{9,0 \cdot 10^{-3} \times 2,20}{8,0 \cdot 10^{-6}} = 2,475 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

2. Si, à la date $t = \tau$, 90 % de Pph a été consommée, alors il en reste 10% soit : $[\text{Pph}] = 0,1c_0$. La relation concentration-temps devient :

$$\frac{1}{0,1c_0} = \frac{1}{c_0} + k\tau \quad \text{donc} \quad \boxed{\tau = \frac{1}{kc_0} \left(\frac{1}{0,1} - 1 \right)}$$

Application numérique : $\tau = \frac{1}{2,475 \cdot 10^3 \times 8,0 \cdot 10^{-6}} \left(\frac{1}{0,1} - 1 \right) = 454 \text{ min} \approx 7,6 \text{ h}$

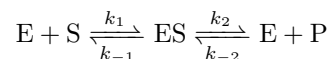
Si cette valeur est du bon ordre de grandeur (10 h de réaction annoncée par l'énoncé), la demi-vie du ^{213}Bi est trop courte (45,6 min) pour que celui-ci soit utilisée pour cette expérience.

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)

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. Un acte élémentaire décrit microscopiquement la réaction. Ainsi, l'ordre partiel de chaque espèce intervenant dans une étape est égal à sa molécularité (c'est-à-dire à son coefficient stœchiométrique dans l'étape considérée).

2. Dans l'hypothèse d'une concentration en complexe enzyme-substrat constante, l'AEQS donne :

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} \approx 0 \quad \text{donc} \quad v_1 - v_{-1} - v_2 + v_{-2} = 0$$

En exprimant chaque loi de vitesse, il vient :

$$k_1 [\text{E}] [\text{S}] - k_{-1} [\text{ES}] - k_2 [\text{ES}] + k_{-2} [\text{E}] [\text{P}]$$

Soit finalement :

$$\boxed{[\text{ES}] = \frac{k_1 [\text{E}] [\text{S}] + k_{-2} [\text{E}] [\text{P}]}{k_{-1} + k_2}}$$

3. À l'instant initial, la concentration en produit est supposée nulle. Il vient donc :

$$\boxed{[\text{ES}] = \frac{k_1 [\text{E}] [\text{S}]}{k_{-1} + k_2}}$$

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. Par définition, la constante de MICHAELIS-MENTEN s'écrit :

$$K_{\text{MM}} = \frac{[\text{E}] [\text{S}]}{[\text{ES}]}$$

En utilisant la réponse précédente, il vient directement :

$$\boxed{K_{\text{MM}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

5. Par définition, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = v_2 - v_{-2} = k_2 [\text{ES}] - k_{-2} [\text{E}] [\text{P}]$$

Puisque, initialement, la concentration en produit P est supposée nulle, la vitesse

initiale s'écrit :

$$v_0 = k_2 [ES]$$

$$v_0 = k_2 \frac{[E] [S]}{K_{MM}}$$

La concentration totale en enzyme peut aussi s'exprimer par la relation de conservation de la matière :

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[ES] \left(1 + \frac{[E]}{[ES]} \right) = [E]_0$$

$$[ES] \left(1 + \frac{K_{MM}}{[S]} \right) = [E]_0 \quad \text{donc} \quad [ES] = \frac{[E]_0 [S]}{[S] + K_{MM}}$$

En remplaçant dans l'expression de v_0 :

$$v_0 = k_2 \frac{[E]_0 [S]}{[S] + K_{MM}}$$

6. Pour de fortes concentrations initiales, $[S] \gg K_{MM}$, d'où :

$$v_{0,\max} \approx k_2 \frac{[E]_0 [S]}{[S]} = k_2 [E]_0$$

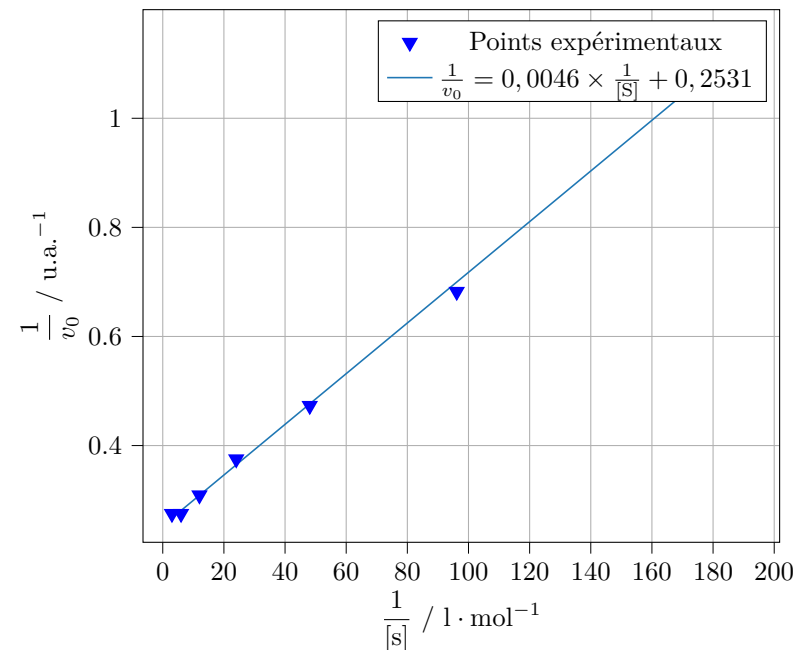
Ainsi, la vitesse v_0 peut s'écrire en fonction de $v_{0,\max}$:

$$v_0 = \frac{v_{0,\max} [S]}{[S] + K_{MM}}$$

7. En prenant l'inverse :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{0,\max}} \cdot \frac{[S] + K_{MM}}{[S]} = \frac{1}{v_{0,\max}} \left(1 + \frac{K_{MM}}{[S]} \right) = \frac{1}{v_{0,\max}} + \frac{K_{MM}}{v_{0,\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$$

Ainsi, le tracé de $\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ donne une ordonnée à l'origine valant $\frac{1}{v_{0,\max}}$ et une pente de $\frac{K_{MM}}{v_{0,\max}}$.



La régression linéaire de ce tracé permet d'obtenir les valeurs suivantes :

$$K_{MM} = 0,0182 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et

$$v_{0,\max} = 3,951 \text{ u.a.}$$

L'ordre de grandeur de K_{MM} est **cohérent** avec les valeurs données dans le tableau. Plus la constante de MICHAELIS-MENTEN est faible, plus l'activité enzymatique maximale est atteinte pour une faible concentration de substrat. L'affinité de l'enzyme pour le substrat est forte.