

DS n°2
CINETIQUE

Problème n°1 : Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase (Centrale Supélec PC 2016)

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui comportent un site actif sur lequel se fixe le substrat (réactif) et s'opère la transformation en produit. La structure du site actif est spécifique de la réaction qu'il catalyse et elle retrouve sa forme initiale après libération du (ou des) produits formés. L'enzyme glucose oxydase catalyse l'oxydation par le dioxygène du D-glucose en acide D-gluconique, appelés par la suite glucose et acide gluconique (figure 1).



Figure 1 Structures spatiales des formes linéaires du D-glucose et de l'acide D-gluconique

Partie A : Rôle d'un catalyseur

Le profil réactionnel d'une réaction est reproduit en figure A.

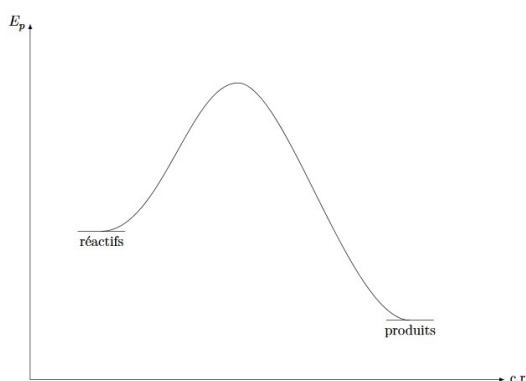


Figure A : Profil réactionnel d'une réaction

- A1.** Quelle(s) information(s) fournit ce profil réactionnel sur la réaction ?
- A2.** Reproduire cette figure et superposer l'allure d'un profil réactionnel de cette même réaction catalysée.
- A3.** Expliciter l'influence de la catalyse sur la thermodynamique et la cinétique d'une réaction. La catalyse enzymatique se distingue-t-elle des autres types de catalyse ?

Partie B : Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michaelis-Menten

À 20 °C et en solution à pH tamponné égal à 7, on détermine expérimentalement, pour différentes concentrations initiales en glucose, la vitesse initiale v_0 de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase ; la glucose oxydase est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose. La courbe tracée figure 2 représente l'évolution de la vitesse initiale de cette réaction. La concentration en dioxygène dissous reste constante.

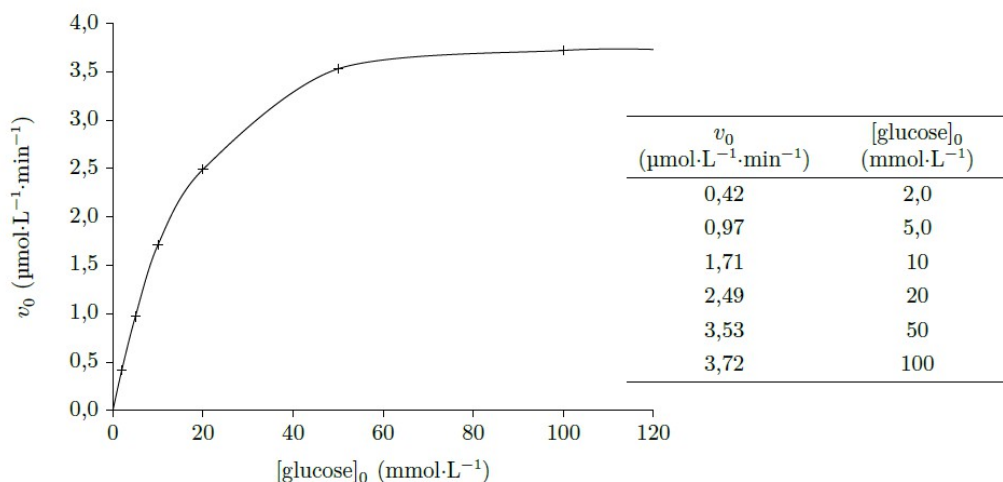


Figure 2 Évolution de la vitesse initiale d'oxydation du glucose

Le modèle choisi pour rendre compte de la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène, catalysée par la glucose oxydase, est celui de Michaelis-Menten qui est un des modèles de mécanisme réactionnel les plus couramment utilisés pour les réactions catalysées par une enzyme. Ce mécanisme s'écrit :



où E désigne l'enzyme (glucose oxydase), S le substrat (glucose), ES le complexe enzyme-substrat formé et P le produit (acide gluconique) et où k_a , k'_a et k_b sont les constantes cinétiques des différentes étapes.

Le volume réactionnel est supposé constant au cours de la transformation du glucose en acide gluconique. On note $[X]$ la concentration de l'espèce X dans le milieu réactionnel à un instant t donné et $[X]_0$ cette concentration à l'instant initial.

Le schéma de la figure 3 représente l'évolution temporelle des concentrations du substrat (S), du produit (P), de l'enzyme (E) et du complexe enzyme-substrat formé (ES) au cours de la réaction pour des valeurs relatives de constantes de vitesse k_a , k'_a et k_b .

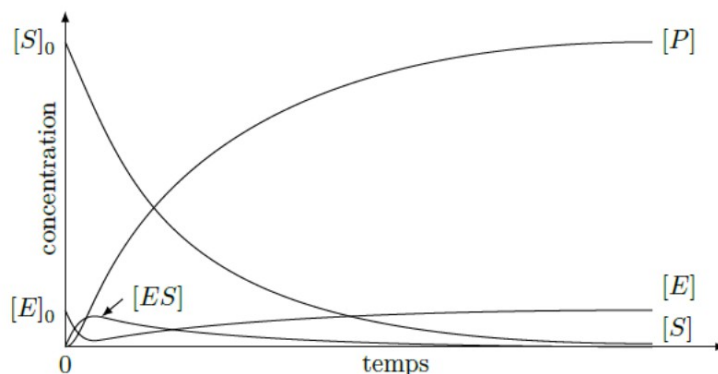


Figure 3 Évolution de la concentration des espèces mises en oeuvre dans le modèle de Michaelis-Menten

Le modèle de Michaelis-Menten présente trois caractéristiques principales au niveau cinétique :

- pour une concentration initiale donnée de substrat, notée $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme, $[E]_0$;
- pour une concentration totale de l'enzyme $[E]_0$ et une faible concentration initiale de substrat $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à $[S]_0$;
- pour une concentration totale de l'enzyme $[E]_0$ et une forte concentration initiale de substrat $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de $[S]_0$ et atteint une valeur maximale v_{\max} .

À propos des résultats expérimentaux

B1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase.

B2. Comment obtenir expérimentalement la valeur de la vitesse initiale ? La réponse pourra s'appuyer sur un schéma.

B3. Analyser l'allure de la courbe de la figure 2. Comment interpréter l'asymptote horizontale pour des valeurs élevées de la concentration initiale en glucose ?

À propos du modèle

B4. Préciser pour quelle(s) espèce(s) chimiques(s) l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable et sur quel intervalle de temps. Justifier.

B5. Écrire la loi de conservation de l'enzyme à l'instant t , $[E]_0$ représentant la concentration initiale en enzyme.

B6. Sachant que l'enzyme est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose, que peut-on dire de la concentration du glucose libre par rapport à la concentration totale du glucose ?

B7. Montrer que l'expression de la vitesse v dans le cadre de ce modèle peut s'écrire : $v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$.

Préciser l'expression de v_{\max} et de K_m .

Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle

B8. Quelle(s) caractéristique(s) cinétique(s) du modèle de Michaelis-Menten rend(ent) compte des résultats expérimentaux obtenus ?

B9. Proposer une estimation de la valeur expérimentale de v_{\max} pour la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase.

B10. À partir des résultats expérimentaux (figure 2), on réalise le tracé de Lineweaver-Burk, courbe représentative de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[\text{glucose}]_0}$ (figure 4). La courbe est ajustée par une fonction de référence affine, le carré du coefficient de corrélation linéaire associé r^2 est 0,9988. En déduire une seconde estimation de la valeur de v_{\max} . Commenter ce résultat et discuter de la donnée du carré du coefficient de corrélation linéaire r^2 pour la validation du modèle de Michaelis-Menten pour cette réaction.

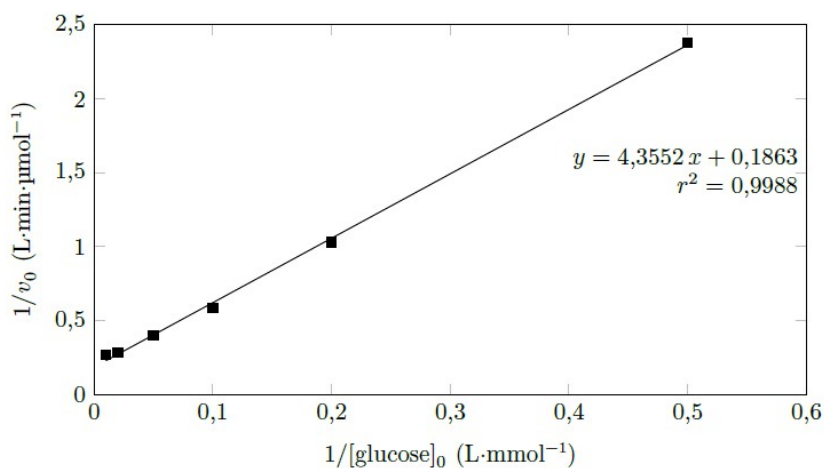


Figure 4 Tracé de Lineweaver-Burk pour la réaction d'oxydation du glucose

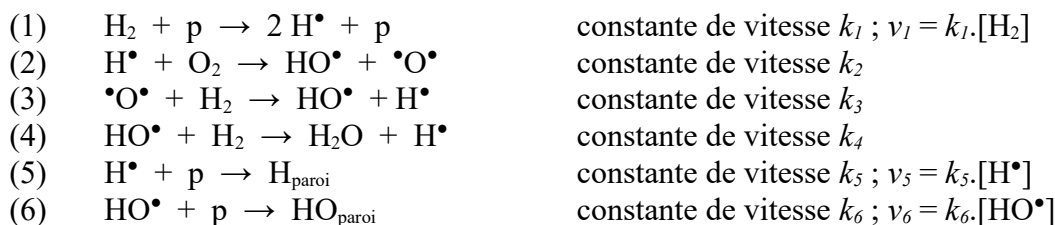
Problème n°2 : Cinétique de la réaction de synthèse de la vapeur d'eau (CCP Chimie 2 2009)

On considère la réaction suivante : $2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$

Compte tenu de la très forte exothermicité de cette réaction, un mélange de dihydrogène et de dioxygène ne peut subsister que dans des conditions métastables. Lorsqu'un tel mélange est enfermé dans une enceinte, cette réaction peut devenir explosive selon les conditions de pression et de température : c'est typiquement le cas lorsque la température est comprise entre 400°C et 600°C . On se propose dans la suite d'étudier un mécanisme cinétique de formation de la vapeur d'eau, proposé par Hinshelwood, et valable dans le domaine des plus basses pressions.

1. Pourquoi l'équation bilan de synthèse de l'eau ne décrit-elle pas un processus élémentaire ?

Le mécanisme proposé par Hinshelwood pour un mélange en proportions stœchiométriques de dihydrogène et de dioxygène contenu dans une enceinte à la pression totale P est :



p désigne un site actif de la paroi de l'enceinte et $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ sont les constantes de vitesse associées à chacun des processus élémentaires écrits ci-dessus ; les constantes k_1, k_5 et k_6 dépendent notamment des caractéristiques de l'enceinte. Les réactions (5) et (6) aboutissent à l'adsorption des radicaux sur les parois de l'enceinte.

2. On fera dans toute la suite l'hypothèse que l'ordre de réaction de chaque processus élémentaire s'identifie à la molécularité.

2.1. À la vitesse de quel processus élémentaire du mécanisme s'identifie la vitesse v de formation de la vapeur d'eau ? Donner son expression en fonction des concentrations des espèces intervenant dans ce processus.

2.2. Appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour chacun des radicaux et en déduire l'expression de $[\text{HO}^\bullet]$ en fonction de $k_1, k_2, k_4, k_5, k_6, [\text{O}_2]$ et $[\text{H}_2]$.

2.3. Exprimer la vitesse v de formation de l'eau en fonction des constantes cinétiques du mécanisme et des concentrations en réactifs.

3. On suppose un mélange initial de dioxygène et de dihydrogène en proportions stœchiométriques à la température T et sous la pression totale P . La vitesse v de formation de l'eau à l'instant initial peut alors se mettre sous la forme :

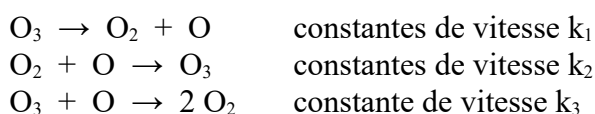
$$v = \frac{\alpha \cdot P^3}{\beta + \gamma \cdot P - \delta \cdot P^2}$$

- 3.1. Exprimer $[O_2]$ et $[H_2]$ en fonction de P à l'instant initial.
- 3.2. Préciser les expressions de α , β , γ et δ en fonction des données du problème.
- 3.3. En fonction des paramètres introduits à la question précédente, donner la relation que vérifie la pression totale P_E correspondant à l'explosion du mélange de gaz. De quels paramètres physiques du problème dépend-elle ?

Problème n°3 : Décomposition de l'ozone atmosphérique

L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3 . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre. Le but de ce problème est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » dans la couche d'ozone).

L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente : $2 O_{3(g)} \rightarrow 3 O_{2(g)}$
pour laquelle on peut proposer le mécanisme suivant :



Q1. Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel. Illustrer la définition d'un exemple tiré du mécanisme précédent.

Q2. Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de $[O_3]$, $[O_2]$ et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein, ou des états quasi-stationnaires.

Q3. La réaction globale admet-elle un ordre ? un ordre initial ?

Q4. On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

On souhaite savoir si l'hypothèse de l'AEQS est valable. Pour cela on trace l'évolution de la vitesse exacte en fonction du temps ainsi que celle de la vitesse obtenue dans le cadre de l'AEQS.

On utilise la méthode d'Euler.

Le script du programme est donné dans le document 1.

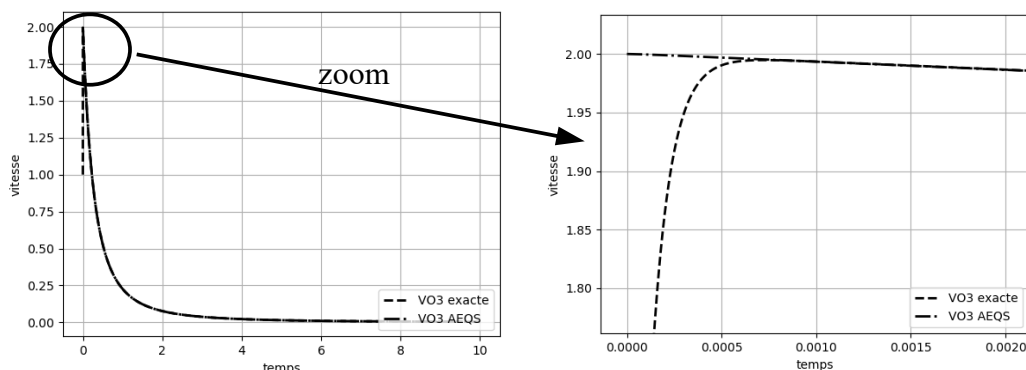
Les lignes 33 et 34 sont volontairement incomplètes car elles sont identiques aux lignes 52 et 53 qui sont demandées en **Q5**.

Q5. Compléter les lignes 44, 52 et 53.

On réalise une simulation avec les valeurs de constantes de vitesse suivantes :

$$k_1 = 1 ; k_2 = 5000 ; k_3 = 10000$$

On obtient les graphes suivants :



Q6. Discuter de la validité de l'AEQS.

Document 1 : Script Python

```
1 # Décomposition de l'ozone
2
3 # Bilan :
4 # 2 O3 = 3 O2
5
6 import matplotlib.pyplot as plt
7
8 # concentrations initiales
9 O3_0 = 1
10 O2_0 = 0
11 O_0 = 0
12
13 # constantes de vitesse
14 k1 = 1
15 k2 = 5000
16 k3 = 10000
17
18 # paramètres du modèle d'Euler
19 temps = 10
20 intervalle = 0.00001
21
22 # initialisation des listes
23
24 # temps
25 T = [0]
26
27 # concentrations
28 O3 = [O3_0]
29 O2 = [O2_0]
30 O = [O_0]
31
32 # vitesse de disparition de O3
33 V03AEQS =
34 V03 =
35
36 # méthode d'Euler
37
38 nbpoints = int(temps/intervalle)
39
40 for k in range(nbpoints):
41
42     T.append(T[-1]+intervalle)
43
44     a = O2[-1] +
45     b = O3[-1] + intervalle*(-k1*O3[-1]+k2*O2[-1]*O[-1]-k3*O3[-1]*O[-1])
46     c = O[-1] + intervalle*(k1*O3[-1]-k2*O2[-1]*O[-1]-k3*O3[-1]*O[-1])
47
48     O2.append(a)
49     O3.append(b)
50     O.append(c)
51
52     V03AEQS.append( )
53     V03.append( )
54
55 plt.figure("Vitesse de disparition de O3")
56 plt.plot(T,V03,label="V03 exacte",linewidth=2,linestyle="--",color="black")
57 plt.plot(T,V03AEQS,label="V03 AEQS",linewidth=2,linestyle="-.",color="black")
58 plt.xlabel("temps")
59 plt.ylabel("vitesse")
60 plt.legend(loc="lower right")
61 plt.grid(True)
62 plt.show()
```