

**DS n°2 – CORRECTION
CINETIQUE**

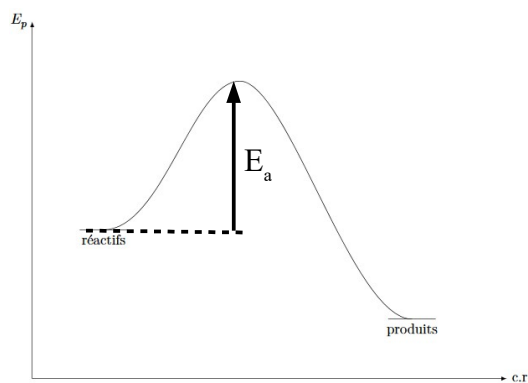
Correction Problème n°1 : Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase (Centrale Supélec PC 2016)

A1.

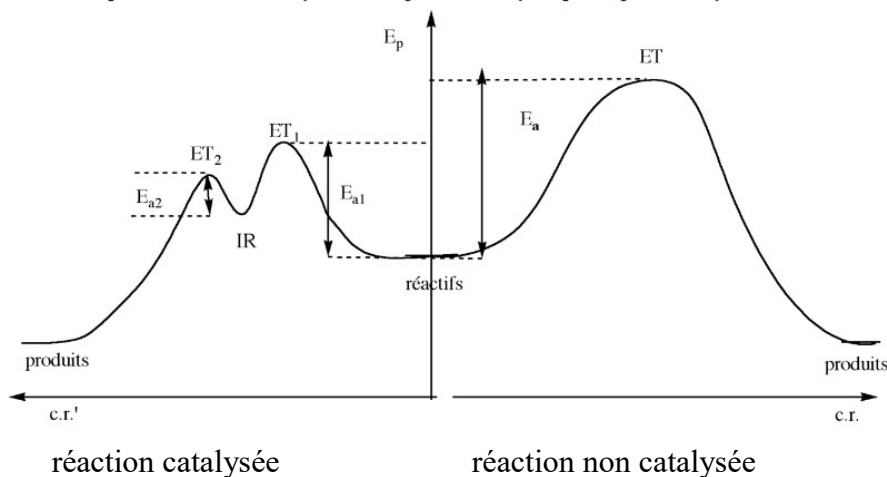
Ce profil réactionnel indique que la réaction est **un acte élémentaire** car il n'y a pas d'intermédiaire réactionnel.

L'énergie potentielle du produit P étant plus faible que celle du réactif R, on peut en déduire que la réaction est **exothermique**.

Ce profil permet aussi de repérer **l'énergie d'activation E_a** de la réaction.



A2.



Le profil réactionnel d'une réaction catalysée passe par au moins un intermédiaire réactionnel IR.

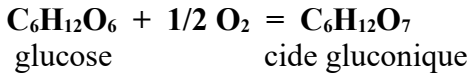
A3.

La catalyse n'a aucune influence sur la thermodynamique de la réaction. Elle ne change pas l'énergie potentielle des produits. Elle ne modifie donc pas le rendement d'une réaction.

En revanche, la catalyse a une influence sur la cinétique d'une réaction. La réaction catalysée présente des actes élémentaires avec des énergies d'activation plus faibles que celle de la réaction non catalysée. **Il en découle que la vitesse de la réaction augmente.**

Par rapport à la catalyse homogène et hétérogène, la catalyse enzymatique se distingue par **une très forte sélectivité et des conditions douces** (température ambiante, pH neutre, milieu aqueux).

B1.



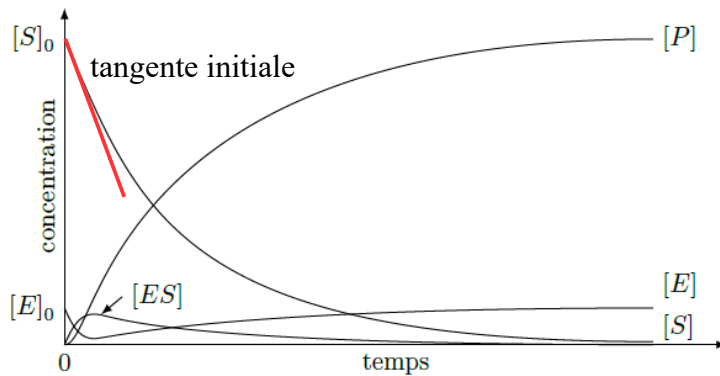
B2.

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = +\frac{d[P]}{dt}$$

Il faut choisir de suivre S ou P, l'espèce pour laquelle il est possible d'accéder aisément à la concentration (par titrage, par suivi d'une grandeur physique comme l'absorbance ou la conductivité...).

Prenons S par exemple.

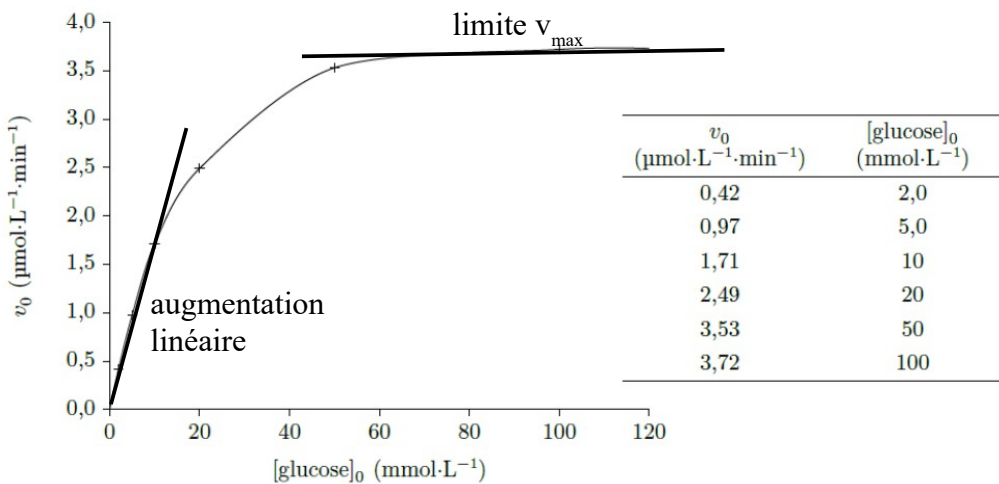
v_0 représente la valeur absolue de la pente de la tangente initiale.



B3.

Analyse de la courbe de la figure 2 :

La vitesse initiale **augmente linéairement** avec la concentration initiale en glucose puis **tend vers une limite** (tangente horizontale) pour de grandes concentrations initiales en glucose.

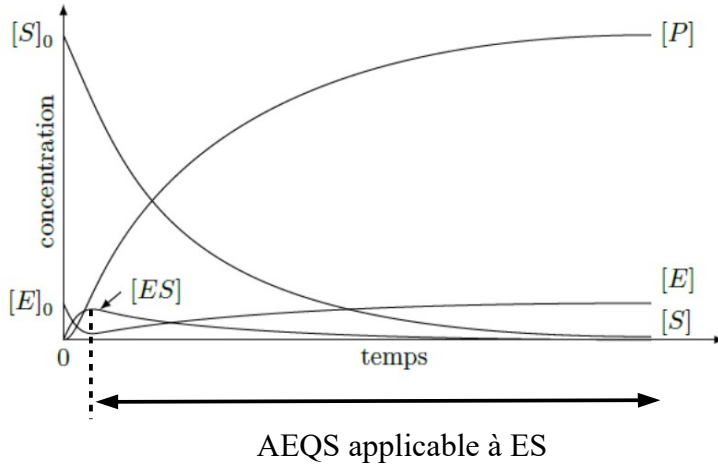


Sur le plateau de vitesse, notée v_{max} , **tous les sites actifs de l'enzyme sont occupés**, même si la concentration en réactif augmente, la réaction ne peut pas aller plus vite.

B4.

On peut appliquer l'AEQS au complexe ES qui reste en concentration quasi-constante et faible pour un temps supérieur à t_{max} (temps pour lequel $[ES]$ est maximale).

ES est formé lentement et disparaît rapidement.



B5.

L'enzyme introduite initialement se retrouve à un instant t , sous forme d'enzyme et sous forme du complexe enzyme-substrat.

Par conservation de la matière sur l'enzyme, on obtient :

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

B6.

La conservation de la matière vis à vis du glucose donne :

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$$

Comme on se place en début de réaction : $[P] \approx 0$.

Comme l'enzyme est introduite en quantité catalytique, le glucose présent sous forme du complexe enzyme-substrat est négligeable : $[ES] \approx 0$.

On obtient $[S]_0 = [S]$.

B7.

$$v = \frac{d[P]}{dt}$$

$$v = v_b = k_b [ES]$$

L'AEQS appliqué au complexe enzyme-substrat donne :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = v_a - v'_a - v_b$$

$$k_a [E][S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0$$

or $[E] = [E]_0 - [ES]$ d'après **B5**.

$$k_a ([E]_0 - [ES])[S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_a [E]_0 [S]}{k'_a + k_b + k_a [S]}$$

$$v = k_b [ES]$$

$$v = \frac{k_b k_a [E]_0 [S]}{k'_a + k_b + k_a [S]}$$

en divisant numérateur et dénominateur par k_a , il vient :

$$v = \frac{k_b[E]_0[S]}{\frac{k'_a + k_b}{k_a} + [S]}$$

On trouve donc $v = \frac{v_{\max}[S]}{K_m + [S]}$ avec $v_{\max} = k_b[E]_0$ et $K_m = (k'_a + k_b)/k_a$.

L'énoncé devrait proposer de trouver : $v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_m + [S]_0}$, ce qui est plus cohérent avec les documents.

B8.

On peut retrouver les trois caractéristiques énoncées dans le problème :

- Pour une valeur de $[S]_0$ donnée, v_0 est proportionnelle à $[E]_0$ car v_{\max} est proportionnelle à $[E]_0$.
- Pour $[S]_0$ faible, $K_m \gg [S]_0$ alors $v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_m}$, on retrouve qu'à faible concentration en $[S]_0$, v_0 est proportionnelle à $[S]_0$.
- Pour $[S]_0$ élevée, $[S]_0 \gg K_m$, alors $v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{[S]_0} = v_{\max}$, on retrouve qu'à forte concentration en $[S]_0$, v_0 atteint la valeur limite v_{\max} .

B9.

v_{\max} est déterminée par l'asymptote horizontale.

$v_{\max} = 3,8 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

B10.

$$v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_m + [S]_0}$$
$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m + [S]_0}{v_{\max}[S]_0}$$
$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{v_{\max}} \times \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_{\max}}$$

Le tracé de $1/v_0$ en fonction de $1/[S]_0$ donne une droite de pente K_m/v_{\max} et d'ordonnée à l'origine $1/v_{\max}$.

On a donc $1/v_{\max} = 0,1863 \text{ L.min.}\mu\text{mol}^{-1}$

soit $v_{\max} = 5,4 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Ce résultat est plus fiable que celui de l'exploitation de la courbe $v_0 = f([S]_0)$ car il n'est pas facile d'estimer l'asymptote précisément.

Les points expérimentaux sont globalement alignés sur la droite de régression, le modèle de Michaelis-Menten est donc validé pour cette réaction. Ceci est confirmé par le coefficient de corrélation très proche de 1.

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

1.
La moléularité du bilan est de 3.
Il est donc improbable que cela traduise la réalité microscopique (un choc a 3 molécules est très rare).
Par ailleurs, il y aurait **trop de réorganisation de liaisons**.
Le bilan n'est donc pas un acte élémentaire.

2.1.
 $v = +d[\text{H}_2\text{O}]/dt$
 $v = v_4$

$$v = k_4 \cdot [\text{HO}^\bullet] \cdot [\text{H}_2]$$

2.2.
L'AEQS à H^\bullet :
 $d[\text{H}^\bullet]/dt = 0 = 2 \cdot v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5$ (1)

L'AEQS à HO^\bullet :
 $d[\text{HO}^\bullet]/dt = 0 = v_2 + v_3 - v_4 - v_6$ (2)

L'AEQS à $^\bullet\text{O}^\bullet$:
 $d[^\bullet\text{O}^\bullet]/dt = 0 = v_2 - v_3$ (3)

(3) donne $v_2 = v_3$
par rapport dans (1) : $2 \cdot v_1 + v_4 = v_5$
 $2 \cdot k_1 \cdot [\text{H}_2] + k_4 \cdot [\text{HO}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] = k_5 \cdot [\text{H}^\bullet]$ (4)

(2) donne $v_2 + v_3 = v_4 + v_6$ avec $v_2 = v_3$, on obtient $2 \cdot v_2 = v_4 + v_6$
 $2 \cdot k_2 \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{O}_2] = k_4 \cdot [\text{HO}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] + k_6 \cdot [\text{HO}^\bullet]$
 $[\text{H}^\bullet] = (k_4 \cdot [\text{HO}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] + k_6 \cdot [\text{HO}^\bullet]) / (2 \cdot k_2 [\text{O}_2])$

On reporte dans (4) :
 $2 \cdot k_1 \cdot [\text{H}_2] + k_4 \cdot [\text{HO}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] = k_5 \cdot (k_4 \cdot [\text{HO}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] + k_6 \cdot [\text{HO}^\bullet]) / (2 \cdot k_2 [\text{O}_2])$

On obtient $[\text{HO}^\bullet] = 4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2] / (k_5 \cdot k_6 + k_4 \cdot k_5 \cdot [\text{H}_2] - 2 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2])$

2.3.
On en déduit $v = 4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2]^2 / (k_5 \cdot k_6 + k_4 \cdot k_5 \cdot [\text{H}_2] - 2 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2])$

3.1.
proportion stoechiométrique : $n(\text{H}_2)/2 = n(\text{O}_2)/1$

comme $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$, $C_i = n_i/V = P_i/(RT)$

on a $P(\text{H}_2)/2 = P(\text{O}_2)$
 $P(\text{H}_2) = 2 \cdot P(\text{O}_2)$
 $P = P(\text{H}_2) + P(\text{O}_2) = 3 \cdot P(\text{O}_2)$
 $P(\text{O}_2) = 1/3 \times P$ et $P(\text{H}_2) = 2/3 \times P$

$$[\text{O}_2] = P(\text{O}_2)/(RT) \text{ soit } [\text{O}_2] = P/(3RT)$$
$$[\text{H}_2] = P(\text{H}_2)/RT \text{ soit } [\text{H}_2] = 2P/(3RT)$$

$$\text{On en déduit } v = 4.k_1.k_2.k_4.[\text{O}_2].[H_2]^2 / (k_5.k_6 + k_4.k_5.[H_2] - 2.k_2.k_4.[O_2].[H_2])$$

3.2.

$$\alpha = 4.k_1.k_2.k_4 \times 1/(3RT) \times (2/(3RT))^2$$
$$\alpha = 16.k_1.k_2.k_4/(27.R^3.T^3)$$

$$\beta = k_5.k_6$$

$$\gamma = 2.k_4.k_5/(3.R.T)$$

$$\delta = 2.k_2.k_4 \times 1/(3RT) \times 2/(3RT)$$
$$\delta = 4.k_2.k_4/(9.R^2.T^2)$$

3.3.

L'explosion correspond à une **vitesse de réaction infinie** donc quand le dénominateur s'annule.

$$P_E \text{ vérifie : } \beta + \gamma.P_E - \delta.P_E^2 = 0$$

P_E dépend de β , γ et δ , c'est à dire de la **température**, des **constantes de vitesse** et des **caractéristiques de l'enceinte** (via k_1 , k_5 et k_6).

Correction Problème n°3 : Décomposition de l’ozone atmosphérique (ENSTIM 2003)

Q1.

Un intermédiaire est une espèce qui **n’apparaît pas dans le bilan macroscopique** (ce n’est ni un réactif, ni un produit). Il est **créé puis consommé au cours du mécanisme**. C’est une espèce **isolable** (stable) mais **très réactive**.

Dans le mécanisme proposé, **O est un intermédiaire réactionnel**.

Q2.

$$v = -1/2 \, d[O_3]/dt$$

$$D’après le mécanisme, $-d[O_3]/dt = v_1 - v_{-1} + v_2$ (1)$$

$$AEQS \text{ à } O : d[O]/dt = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad (2)$$

$$(1)-(2) \text{ donne } -d[O_3]/dt = 2 \cdot v_2$$

$$\text{on a alors } v = v_2 = k_2 \cdot [O_3] \cdot [O]$$

$$(2) \text{ donne } k_1 \cdot [O_3] - k_{-1} \cdot [O_2] \cdot [O] - k_2 \cdot [O_3] \cdot [O] = 0$$

$$\text{soit } [O] = k_1 \cdot [O_3] / (k_{-1} \cdot [O_2] + k_2 \cdot [O_3])$$

$$\text{On obtient } v = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

Q3.

La vitesse ne s’écrit pas comme une fonction de concentrations élevées à des puissances.

La réaction n’admet pas d’ordre.

En revanche, initialement $[O_2]_0 = 0$, la vitesse initiale s’exprime alors, après simplifications, selon :

$$v = k_1 [O_3]_0$$

La réaction admet un ordre initial : ordre 1 pour O_3 .

Q4.

Plus il se forme du dioxygène et plus la vitesse diminue car $[O_2]$ intervient au dénominateur.

O_2 est donc un inhibiteur de sa propre formation.

Q5.

ligne 44

$$\text{vitesse de formation de } O_2 : d[O_2]/dt = v_1 - v_2 + 2 \cdot v_3$$

$$a = O_2[-1] + \text{intervalle} * (k_1 * O_3[-1] - k_2 * O_2[-1] * O[-1] + 2 * k_3 * O_3[-1] * O[-1])$$

ligne 52

vitesse de disparition de O_3 par l’AEQS :

$$v_{O_3} = -d[O_3]/dt = 2 \cdot v \text{ avec } v = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

$$VO_3AEQS . \text{append} (2 * k_1 * k_3 * O_3[-1] ** 2 / (k_2 * O_2[-1] + k_3 * O_3[-1]))$$

ligne 53

vitesse de disparition de O_3 exacte :

$$v_{O_3} = - \frac{d[O_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3$$

$$v_{O_3} = k_1 [O_3] - k_2 [O_2] [O] + k_3 [O_3] [O]$$

Q6.

On remarque qu'**après un léger temps d'induction estimé 0,0007 (unité arbitraire) les deux courbes se superposent totalement.**

L'AEQS est donc valable et l'expression de v trouvée en **Q2** est correcte.