

**DS n°3 – CORRECTION
CINÉTIQUE**

Correction Problème n°1 : Étude cinétique de la réaction de formation de l'eau (CCP PC 2005)

1.
Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui sont formées puis consommées lors de la réaction : **H• ; HO₂• ; HO•**.

2.
La vitesse est définie comme vitesse de formation de H₂O :
 $v = +d[\text{H}_2\text{O}]/dt = v_4$
 $v = k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2]$ (on va chercher à exprimer [HO•])

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

L'AEQS à HO₂• donne :
 $d[\text{HO}_2\bullet]/dt = 0 = v_2 - v_3$ d'où $v_2 = v_3$ $k_2 \cdot [\text{H}\bullet] \cdot [\text{O}_2] = k_3 \cdot [\text{HO}_2\bullet] \cdot [\text{H}_2]$

L'AEQS à HO• donne :
 $d[\text{HO}\bullet]/dt = 0 = 2 \cdot v_3 - v_4$ d'où $2 \cdot v_3 = v_4$ $2 \cdot k_3 \cdot [\text{HO}_2\bullet] \cdot [\text{H}_2] = k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2]$

(1) avec $v_2 = v_3$ donne $2 \cdot v_1 + v_4 = v_5$
 $2 \cdot k_1 \cdot I_0 + k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2] = k_5 \cdot [\text{H}\bullet]$ (il faut exprimer [H•] en fonction de [HO•])

$v_2 = v_3$ et $2 \cdot v_3 = v_4$ donc $2 \cdot v_2 = v_4$
 $2 \cdot k_2 \cdot [\text{H}\bullet] \cdot [\text{O}_2] = k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2]$
 $[\text{H}\bullet] = k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2] / (2 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_2])$

En reportant : $2 \cdot k_1 \cdot I_0 + k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2] = k_5 \cdot k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2] / (2 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_2])$
 $4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot [\text{O}_2] = k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2] \cdot (k_5 - 2 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_2])$
 $k_4 \cdot [\text{HO}\bullet] \cdot [\text{H}_2] = 4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot [\text{O}_2] / (k_5 - 2 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_2]) = v_4$

On obtient $v = \frac{4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot I_0 \cdot [\text{O}_2]}{k_5 - 2 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_2]}$;

ce qui est bien la forme souhaitée $v = \frac{A \cdot [\text{O}_2]}{B - C \cdot [\text{O}_2]}$ avec $A = 4 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot I_0$; $B = k_5$ et $C = 2 \cdot k_2$.

3.
Dans le cas où la concentration en O₂ est choisie de sorte que $k_5 = 2 \cdot k_2 \cdot [\text{O}_2]$ alors le dénominateur est nul et la **vitesse de formation de l'eau devient infinie**.
Cela modélise l'**emballement de la réaction et l'explosion du mélange O₂ + H₂**.

Correction Problème n°2 : Cinétique chimique d'oxydation de l'acide ascorbique (CCP PC2 2012)

1.
La réaction globale est de **molécularité 3**, ce qui signifie que 3 molécules devraient se rencontrer en même temps pour que la réaction se produise si cette réaction était un acte élémentaire. C'est **statistiquement impossible**.

Rem : Seules les recombinaisons de radicaux à l'aide d'un auxiliaire de choc (comme la paroi) sont des actes élémentaires de molécularité 3.

2.
La première étape est un équilibre acido-basique donc rapidement atteint :

$$v_1 = v_{-1}$$

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{Asc}] = k_{-1} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{HAsc}^-]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HAsc}^-]}{[\text{H}_2\text{Asc}]} = k_1 / k_{-1}$$

$$K_a = k_1 / k_{-1}$$

3.
AEQS à HAsc^\bullet : $d[\text{HAsc}^\bullet]/dt = 0 = v_2 - v_3 + v_{-3}$

$$(1) \quad 0 = v_2 - v_3 + v_{-3}$$

AEQS à $\text{Asc}^{\bullet-}$: $d[\text{Asc}^{\bullet-}]/dt = 0 = v_3 - v_{-3} - v_4$

$$(2) \quad 0 = v_3 - v_{-3} - v_4$$

$$(1) + (2) \text{ donne } v_2 = v_4$$

Rem : Il n'est pas possible de définir v comme $v = -d[\text{H}_2\text{Asc}]/dt$ car H_2Asc intervient dans un équilibre rapide.

$$v = d[\text{Asc}]/dt$$

$$v = v_4$$

$$\text{or } v_4 = v_2$$

$$v = v_2 = k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cdot [\text{HAsc}^-]$$

avec $[\text{HAsc}^-] = K_a \cdot [\text{H}_2\text{Asc}]/[\text{H}^+]$ (d'après 2.)

$$v = k_2 \cdot K_a \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cdot [\text{H}_2\text{Asc}]}{[\text{H}^+]}$$

4.
Il faut réaliser une dégénérescence de l'ordre vis à vis de H^+ pour avoir $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0$.
Il faut donc imposer le pH en utilisant une solution tampon.

$$\text{On a alors } K = \frac{k_2 \cdot K_a}{[\text{H}^+]_0}$$

5.

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cdot [\text{HAsc}^-]$$

donc k_2 est en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$

k_2 est en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

On va vérifier si k_2 suit la loi d'Arrhénius : $k_2 = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

A est le facteur de collision

E_a est l'énergie d'activation

$$\ln k_2 = \ln A - (E_a/R) \times 1/T$$

On réalise la régression linéaire de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$.

On obtient un coefficient de corrélation $|r| = 0,99998 > 0,999$ donc le modèle linéaire est correct.

La deuxième étape suit la loi d'Arrhénius.

La régression linéaire donne $\ln k_2 = A - B \times 1/T$ avec $A = 15,8$ et $B = 2657$.

Cela donne $\ln A = 15,8$ soit $A = 7,3 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

et $E_a/R = 2657$ soit $E_a = 22,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6.

à 298 K, $k_2 = 10,0 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

d'après le graphe $K = \frac{k_2 \cdot K_a}{[\text{H}^+]_0} = \frac{0,118}{[\text{H}^+]_0}$

$$k_2 \cdot K_a = 0,118$$

soit $K_a = 1,18 \cdot 10^{-4}$

Correction Problème n°3 : Étude cinétique de la réaction de glycolyse (Agro-Véto TB 2025)

C1.

La conservation de la matière sur l'enzyme donne :

$$[E]_0 = [E] + [E-Ph] + [E-G-Ph] \quad (1)$$

C2.

Le premier équilibre rapidement atteint donne : $K_1 = \frac{[E-Ph].[ADP]}{[E].[ATP]}$ (2).

Le deuxième équilibre rapidement atteint donne : $K_2 = \frac{[E-G-Ph]}{[G-Ph].[E]}$ (3).

C3.

(2) donne $[E] = \frac{[E-Ph].[ADP]}{K_1.[ATP]}$

(3) donne $[E-G-Ph] = K_2.[G-Ph].[E] = \frac{K_2.[G-Ph].[E-Ph].[ADP]}{K_1.[ATP]}$

on reporte dans (1) :

$$[E]_0 = \frac{[E-Ph].[ADP]}{K_1.[ATP]} + [E-Ph] + \frac{K_2.[G-Ph].[E-Ph].[ADP]}{K_1.[ATP]}$$

$$[E]_0 = [E-Ph] \cdot \left(\frac{[ADP]}{K_1.[ATP]} + 1 + \frac{K_2.[G-Ph].[ADP]}{K_1.[ATP]} \right)$$

$$[E-Ph] = \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{[ADP]}{K_1.[ATP]} + \frac{K_2.[G-Ph].[ADP]}{K_1.[ATP]} \right)}$$

C4.

$$v_0 = \frac{d[G-Ph]}{dt}$$

$$v_0 = k.[E-Ph].[G]$$

$$v_0 = \frac{k.[E]_0.[G]}{\left(1 + \frac{[ADP]}{K_1.[ATP]} + \frac{K_2.[G-Ph].[ADP]}{K_1.[ATP]} \right)}$$

Sur l'intervalle de temps de l'étude des concentrations en ATP, ADP, G-Ph et G sont considérées constantes et égales à leur valeur initiale.

$$v_0 = \frac{k.[E]_0.[G]_0}{\left(1 + \frac{[ADP]_0}{K_1.[ATP]_0} + \frac{K_2.[G-Ph]_0.[ADP]_0}{K_1.[ATP]_0} \right)}$$

$$v_0 = \frac{k.[E]_0.[G]_0}{\left(1 + \left(\frac{[ADP]_0}{K_1} + \frac{K_2.[G-Ph]_0.[ADP]_0}{K_1} \right) \cdot \frac{1}{[ATP]_0} \right)}$$

On retrouve bien
$$v_0 = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[ATP]_0}}$$

avec $v_{\max} = k \cdot [E]_0 \cdot [G]_0$ et $K_M = \frac{[ADP]_0}{K_1} \cdot (1 + K_2 \cdot [G-Ph]_0)$.

C5.

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \times \frac{1}{[ATP]_0}$$

Le tracé de $1/v_0$ en fonction de $1/[ATP]_0$ doit donner une droite, ce qui est le cas.

L'ordonnée à l'origine vaut $1/v_{\max} = 1/(k \cdot [E]_0 \cdot [G]_0)$ et est **indépendante de $[G-Ph]_0$, ce qui est le cas** avec le réseau de droites.

La pente vaut K_M/v_{\max} soit $K_M = \frac{[ADP]_0}{K_1 \cdot k \cdot [E]_0 \cdot [G]_0} \cdot (1 + K_2 \cdot [G-Ph]_0)$ et **augmente quand $[G-Ph]_0$ augmente, ce qui est le cas** avec le réseau de droites.

Il y a donc accord entre le modèle cinétique et les résultats expérimentaux.