

TD de Cinétique – Enoncé

Manon LECONTE – ENS de Lyon

manon.leconte@ens-lyon.fr

Mercredi 2 décembre 2020

Pré-requis

- Titrage acido-basique [lycée]
- Modèle quantique de l'atome (configuration électronique, électronégativité) [PCSI]
- Equilibres chimiques (réaction totale, expression de la constante d'équilibre) [PCSI]
- Loi de vitesse [PCSI]
- Loi empirique d'Arrhénius [PCSI]
- Mécanismes réactionnels [PCSI]

Liste des exercices

Loi de vitesse et relation empirique d'Arrhénius

Niveau ★ Etude cinétique de substitutions nucléophiles

Annale 2010 Etude du procédé sol-gel

Mécanismes réactionnels

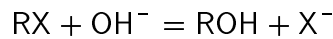
Niveau ★★ Catalyse enzymatique – Modèle de Michaelis-Menten

Niveau ★★★ Hydrolyse du saccharose

Loi de vitesse et relation empirique d'Arrhénius

Exercice ★ Etude cinétique de substitutions nucléophiles (D'après PCSI 1^{re} période Chimie, Nathan, exercice 1 (p. 79)).

On étudie la cinétique de cette substitution nucléophile :



1) RX = 2-chloro-2-méthylpropane – Suivi de la réaction par titrage

On réalise l'expérience suivante : On considère un mélange équimolaire en réactifs de concentration $C_0 = 5,10 \times 10^{-2}$ mol/L. La réaction est suivie par titrage acido-basique des ions hydroxydes OH^- : on prélève régulièrement un volume $V_0 = 5,00$ mL de la solution, que l'on refroidit avant de le titrer par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2,50 \times 10^{-2}$ mol/L. On appelle $V_{A,eq}$ le volume à l'équivalence de chacun de ces titrages.

On obtient les résultats suivants :

t [h]	0,5	1	2	4	6	8
$V_{A,eq}$ [mL]	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13

Tableau 1 – Résultats du titrage acido-basique du milieu réactionnel.

1. Pourquoi refroidit-on le prélèvement dans un bain de glace avant de le doser ?
2. Exprimer la loi de vitesse si la réaction est d'ordre global 1 par rapport à RX.
3. Quelle courbe faut-il tracer pour vérifier qu'il s'agit bien d'un ordre 1 ?
4. Ecrire l'équation de la réaction de titrage et calculer la concentration en ions hydroxydes aux différents temps t .
5. Vérifier graphiquement l'ordre de la réaction à partir des données du tableau 1.
6. En déduire la valeur de la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

2) RX = 1-bromopropane – Méthode des vitesses initiales

On effectue plusieurs expériences avec différentes concentrations initiales en les réactifs RX et OH^- . On détermine les vitesses initiales v_0 de ces réactions (tableau 2).

1. Déterminer les ordres partiels en chacun des réactifs puis l'ordre global de la réaction.
2. Déduire la valeur de la constante de vitesse.

Expérience	$[\text{OH}^-]_0$ (mol/L)	$[\text{RX}]_0$ (mol/L)	v_0 (mol/L/min)
n° 1	1×10^{-2}	1×10^{-2}	$4,4 \times 10^{-6}$
n° 2	2×10^{-2}	1×10^{-2}	$8,8 \times 10^{-6}$
n° 3	2×10^{-2}	2×10^{-2}	$1,8 \times 10^{-5}$

Tableau 2 – Vitesses initiales de la réaction pour différentes concentrations en réactifs.

3) RX = iodoéthane – Méthode des temps de demi-réaction

Pour différents mélanges initiaux stœchiométriques, on a mesuré les temps de demi-réaction à 298 K.

C_0 [mol/L]	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$\tau_{1/2}$ [min]	1 110	445	220	150	110

Tableau 3 – Temps de demi-réaction pour différentes concentrations initiales de la solution.

- Déterminer l'ordre global de cette réaction.
- Comment déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs ?
- Calculer la constante de vitesse à 298 K.
- L'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 89$ kJ/mol. Calculer la constante de vitesse à 60°C et en déduire le temps de demi-réaction pour une concentration initiale en réactifs $C_0 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

Données – Constante universelle des gaz parfaits $R = 8,314$ J/K/mol.
Conversion entre degrés Celsius et Kelvin : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

I Annale 2010 Etude du procédé sol-gel.

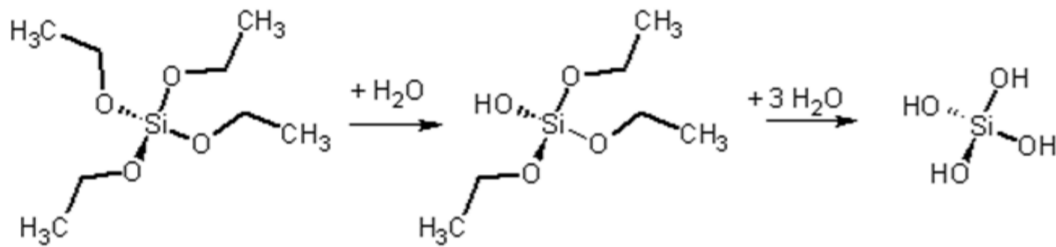
Le procédé sol-gel permet d'obtenir des oxydes métalliques (de formule générale MO_x) à basse température (typiquement en dessous de 100°C) à partir de solutions de précurseur organique. L'avantage de cette méthode par voie liquide est la mise en forme possible des oxydes métalliques en films minces, en gel massif ou encore en aérogel. Cette méthode permet d'obtenir des oxydes aussi différents que la zircone, l'oxyde de titane, l'alumine.

Dans ce problème nous allons nous intéresser à l'oxyde de silicium, la silice, qui est le composé majoritaire de l'écorce terrestre et qu'on retrouve dans de nombreux minéraux comme le quartz. C'est également le composé majoritaire du verre, ce qui en fait un matériau très intéressant pour des applications industrielles.

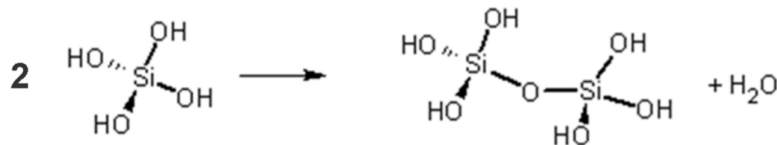
Le procédé sol-gel repose sur deux réactions chimiques successives représentées ci-dessous : tout d'abord l'hydrolyse d'un composé organique qui permet de remplacer

les groupements éthoxy par des groupements hydroxyle (appelés silanol dans le cas du silicium), puis la condensation entre deux groupes silanol conduit à une jonction Si–O–Si et permet ainsi la création d'un réseau dense de silice.

— Réaction d'hydrolyse de l'orthosilicate de tétraéthyle :



— Réaction de condensation :



1) Étude des réactions d'hydrolyse et de condensation

1. Pour quelle application industrielle le silicium est-il très utilisé ?
2. Quelle est la configuration électronique du silicium ? En déduire le nombre d'électrons de valence.
3. Quel autre élément X est isoélectronique au silicium ? Comparer la polarité de la liaison Si-O par rapport à celle de la liaison X-O.
4. Écrire l'équation de la réaction pour l'hydrolyse complète de l'orthosilicate de tétraéthyle.

2) Cinétique de la réaction de condensation

Le bilan de la réaction de condensation peut s'écrire : $2 \text{SiOH} = \text{SiOSi} + \text{H}_2\text{O}$.

Pour cette étude, nous allons donc regarder l'évolution des concentrations en silanols en fonction du temps, obtenues par RMN. Le tableau 4 donne les valeurs de $[\text{SiOH}]$ à différents instants pour deux températures (25 °C et 50 °C) :

1. Rappeler quelle doit être l'expression de la concentration $[\text{SiOH}]$ en fonction du temps pour une cinétique d'ordre 2 par rapport à l'espèce SiOH.
2. En traçant une courbe, montrer que la réaction suit effectivement bien une cinétique d'ordre 2 à 25 °C. Commenter l'allure de la courbe à 50 °C.
3. À l'aide du graphique, calculer les constantes de réaction à 25 °C et 50 °C au début de la transformation.
4. En déduire l'énergie d'activation de la réaction en solution.

Temps [min]	0	1	2	3	5	7	10	15	20
[SiOH] à 25 ° C [mol/L]	3,00	2,20	1,73	1,43	1,06	0,84	0,64	0,46	0,36
[SiOH] à 50 ° C [mol/L]	3,00	0,60	0,34	0,23	0,14	0,104	0,074	0,070	0,069

Tableau 4 – Evolution de la concentration en SiOH en fonction du temps à 25 ° C et à 50 ° C.

Données – Numéro atomique du silicium : $Z(\text{Si}) = 14$.

Electronégativités (échelle de Pauling) :

— silicium $\chi(\text{Si}) = 1,9$;

— carbone $\chi(\text{C}) = 2,55$;

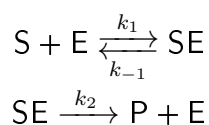
— oxygène $\chi(\text{O}) = 3,44$.

Mécanismes réactionnels

Exercice ★★ *Catalyse enzymatique – Modèle de Michaelis-Menten*

(D'après Chimie tout-en-un PCSI, Dunod, exercice 5.9 (p. 338)).

Les catalyseurs naturels du vivant sont les enzymes. Il s'agit de protéines ayant une très grande spécificité vis-à-vis de certains substrats. On peut faire l'hypothèse que le mécanisme de la catalyse enzymatique entre un substrat S et une enzyme E est le suivant :



ES est un intermédiaire réactionnel, appelé complexe enzyme-substrat. P est le produit de cette réaction.

Dans cet exercice, on cherche à déterminer la loi de vitesse de ce mécanisme. On suppose que la concentration initiale en enzyme $[\text{E}]_0$ est toujours très inférieure à celle en substrat $[\text{S}]_0$.

1) Etablissement de la loi de vitesse

1. Donner l'expression de la vitesse r d'apparition du produit P en fonction de k_2 .
2. En 1913, Léonor Michaelis et Maud Menten firent l'hypothèse que la première étape du mécanisme est un pré-équilibre rapide (à chaque instant la vitesse de

réaction dans le sens direct est égale à celle dans le sens indirect), afin de pouvoir expliquer leurs résultats expérimentaux.

En déduire l'expression de r en fonction de la concentration en substrat $[S]$, la constante de vitesse de la 2^{me} étape k_2 , de la constante de Michaelis-Menten $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$ et de la concentration initiale en enzyme $[E]_0$.

3. Exprimer la vitesse initiale r_0 en fonction de $[S]_0$.
4. Ultérieurement aux travaux de Michaelis et Menten, des chimistes ont proposé une autre hypothèse pour déterminer une expression simplifiée de la loi de vitesse de la réaction. La première étape n'est plus un pré-équilibre rapide, mais on peut appliquer au complexe enzyme-substrat l'approximation des états quasi stationnaires (AEQS).

Exprimer la nouvelle loi de vitesse de r . Commenter.

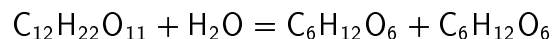
2) Analyse graphique

1. Tracer et commenter l'allure du graphique donnant la vitesse initiale r_0 en fonction de $[S]_0$. Exprimer la vitesse asymptotique $r_{0,max}$ (lorsque $[S]_0$ tend vers l'infini) en fonction de k_2 et $[E]_0$ puis exprimer r en fonction de $r_{0,max}$.
2. Comment peut-on mesurer graphiquement la valeur de K_M ? Pour maximiser la reconnaissance enzyme-substrat, faut-il que K_M soit élevée ou faible?
3. On peut également tracer $1/r_0$ en fonction de $1/[S]_0$ à partir de plusieurs expériences pour améliorer la mesure de K_M .
Comment lire facilement K_M ? Comment déterminer k_2 ? En quoi cette méthode améliore-t-elle la précision de la mesure?

Exercice ★★★ Hydrolyse du saccharose

(D'après PCSI 1^{re} période Chimie, Nathan, exercice 8 (p. 149)).

Le saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (S) s'hydrolyse en fructose (F) et en glucose (F) tous deux de formule brute $C_6H_{12}O_6$ suivant la réaction supposée totale :



On peut suivre la vitesse de cette réaction par polarimétrie, c'est-à-dire en mesurant le pouvoir rotatoire α de la solution en fonction du temps. En effet, les molécules chirales sont caractérisées par un pouvoir rotatoire dont l'expression est donnée par la loi de Biot.

Définition – Loi de Biot :

$$\alpha_i = [\alpha_i] l [i] \quad (1)$$

où α_i est le pouvoir rotatoire de l'espèce i [°], $[\alpha_i]$ est le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i [°/dm/g·cm³] l la longueur de la cuve de polarimétrie [dm] et $[i]$ la concentration de l'espèce i [g/cm³].

La loi de Biot est additive. Donc si plusieurs espèces chirales sont présentes, on peut mesurer le pouvoir rotatoire de la solution :

$$\alpha = \sum_i \alpha_i \quad (2)$$

1) Ordre partiel du saccharose

On utilise une solution de saccharose de concentration initiale $[S]_0 = 171 \text{ g/L}$. On effectue les mesures de polarimétrie dans une cuve de longueur $l = 20 \text{ cm}$.

1. Calculer le pouvoir rotatoire initial α_0 de la solution.
2. Calculer le pouvoir rotatoire final α_∞ de la solution lorsque la réaction est terminée.
3. Donner l'expression du pouvoir rotatoire $\alpha(t)$ en fonction de l'avancement volumique $x(t)$ (exprimé en mol/L).
4. Quelle fonction de $\alpha(t)$ permettrait de vérifier que l'ordre partiel par rapport au saccharose vaut 1 ?

2) Ordre partiel des ions oxonium

On souhaite désormais déterminer l'influence des ions oxonium H_3O^+ . On suppose que l'expression de la constante de vitesse est :

$$v = k_0[\text{H}_3\text{O}^+]^n[\text{S}] \quad (3)$$

Les temps de demi-réaction à différents pH sont mesurés et donnés dans le tableau 5. Pour chaque expérience, le pH est maintenu constant.

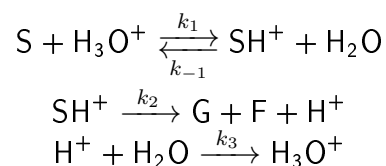
pH	3	3,5	4
$\tau_{1/2}$ [s]	693	2 190	6 930

Tableau 5 – Temps de demi-réaction de l'hydrolyse du saccharose à différents pH.

Déterminer l'ordre partiel n par rapport aux ions oxonium H_3O^+ .

3) Mécanisme de la réaction

On propose le mécanisme suivant pour l'hydrolyse du saccharose :



La première étape est un pré-équilibre rapide de constante d'équilibre K° . La troisième est également très rapide. La deuxième est lente comparée aux deux autres.

1. Peut-on appliquer l'AEQS à l'espèce SH^+ dans le mécanisme proposé ci-dessus ?
2. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K° de la première étape.
3. En déduire l'expression de la vitesse de réaction en fonction notamment de K° . Commenter.

Données – Masses molaires :

— saccharose $M_S = 342 \text{ g/mol}$;

— glucose et fructose $M_G = M_F = 180 \text{ g/mol}$.

Pouvoirs rotatoires spécifiques à 20°C pour le doublet D du sodium :

— saccharose $[\alpha_S] = 70^\circ / \text{dm/g}\cdot\text{cm}^3$;

— fructose $[\alpha_F] = -90^\circ / \text{dm/g}\cdot\text{cm}^3$;

— glucose $[\alpha_G] = 50^\circ / \text{dm/g}\cdot\text{cm}^3$.