

TD de Cinétique – Solutions

Manon LECONTE – ENS de Lyon

manon.leconte@ens-lyon.fr

Mercredi 2 décembre 2020

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)*).

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

1. On refroidit le prélèvement dans un bain de glace pour figer l'échantillon. On sait qu'à basse température, les réactions sont très lentes d'après la loi d'Arrhénius. On peut donc supposer que la réaction n'évolue plus entre le prélèvement et le titrage.

2. La loi de vitesse pour un ordre global de 1 par rapport à RX s'exprime :

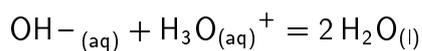
$$v = k[\text{RX}] \quad (1)$$

3. La concentration du réactif consommé par une réaction de cinétique d'ordre 1 s'exprime :

$$[\text{RX}] = [\text{RX}]_0 e^{-kt} \quad (2)$$

Si on trace $\ln[\text{RX}] = f(t)$, on doit trouver une fonction affine permettant de conclure que la réaction est d'ordre 1.

4. La réaction de titrage des ions hydroxydes par l'acide chlorhydrique est :



A l'équivalence, on a : $n(\text{OH}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$. Donc

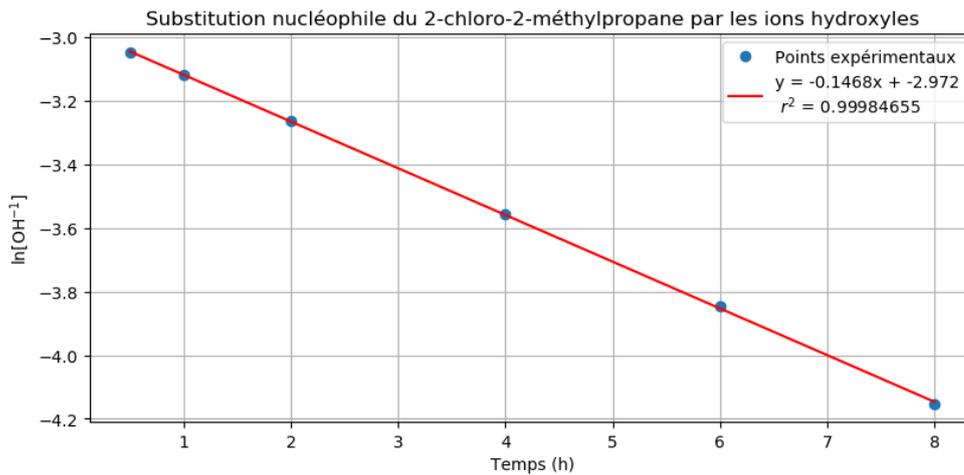
$$[\text{OH}^-]V_0 = C_A V_{A,eq}$$

$$\Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{C_A V_{A,eq}}{V_0} \quad (3)$$

On calcule la concentration en ions hydroxydes aux différents temps mesurés :

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
$[\text{OH}^-]$ [mol/L]	0,0474	0,0442	0,0382	0,0285	0,0214	0,0157

5. On trace $\ln[\text{RX}] = f(t)$:



On obtient bien une fonction affine avec un grand coefficient de corrélation ($r^2 = 0.99984655$).

6. D'après l'équation 2,

$$\ln[\text{RX}] = \ln[\text{RX}]_0 - kt \quad (4)$$

Donc le coefficient directeur de la régression linéaire est l'opposé de la constante de vitesse de la réaction : $k = -0,1468 \text{ h}^{-1}$.

Au temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, la moitié du réactif a été consommé :

$$\ln[\text{RX}](\tau_{1/2}) = \frac{\ln[\text{RX}]_0}{2} = \ln[\text{RX}]_0 e^{-k\tau_{1/2}} \quad (5)$$

$$\Leftrightarrow e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

$$\Leftrightarrow k\tau_{1/2} = \ln 2$$

$$\Leftrightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6)$$

On calcule la valeur du temps de demi-réaction : $\tau_{1/2} = \underline{4,72 \text{ h}}$.

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

1. On applique la méthode des vitesses initiales :

$$v_0 = k[\text{OH}^-]_0^n [\text{RX}]_0^m \quad (7)$$

On compare les expériences n° 1 et n° 2, où $[\text{RX}]_{0,1} = [\text{RX}]_{0,2}$:

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} = \frac{k[\text{OH}^-]_{0,1}^n [\text{RX}]_{0,1}^m}{k[\text{OH}^-]_{0,2}^n [\text{RX}]_{0,2}^m} = \left(\frac{[\text{OH}^-]_{0,1}}{[\text{OH}^-]_{0,2}} \right)^n$$

Alors,

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \right) &= n \ln \left(\frac{[\text{OH}^-]_{0,1}}{[\text{OH}^-]_{0,2}} \right)^n \\ \Leftrightarrow n &= \frac{\ln \left(\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} \right)}{\ln \left(\frac{[\text{OH}^-]_{0,1}}{[\text{OH}^-]_{0,2}} \right)} \end{aligned} \quad (8)$$

On trouve un ordre partiel par rapport aux ions hydroxydes égal à 1.

On compare de même les expériences n° 2 et n° 3 :

$$m = \frac{\ln \left(\frac{v_{0,2}}{v_{0,3}} \right)}{\ln \left(\frac{[\text{RX}]_{0,2}}{[\text{RX}]_{0,3}} \right)} \quad (9)$$

On trouve un ordre partiel par rapport à l'halogénoalcane RX égal à 1.

2. On en déduit la constante de vitesse à partir de l'expérience n° 1 :

$$k = \frac{v_{0,1}}{[\text{OH}^-]_{0,1} [\text{RX}]_{0,1}} \quad (10)$$

On calcule : $k = 4,4 \times 10^{-2} \text{ L/mol/min.}$

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

1. On détermine les temps de demi-réaction pour les ordres 0, 1 et 2.

— **ordre 0 :**

$$v = k = \frac{d[c]}{dt} \quad (11)$$

$$\Leftrightarrow c(t) = kt \quad (12)$$

Alors, le temps de demi-réaction vérifie :

$$c(\tau_{1/2}) = \frac{c_0}{2} = k\tau_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow \tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k} \quad (13)$$

Les données nous indiquent que $\tau_{1/2}$ n'est pas proportionnel à c_0 . Cette réaction n'est donc pas d'ordre global 0.

— **ordre 1** : L'équation 6 (question 6 de la partie 1) nous indique que le temps de demi-réaction devrait être indépendant de c_0 . Ce n'est pas le cas donc cette réaction n'est pas d'ordre global 1.

— **ordre 2** :

$$v = kc^2 = \frac{d[c]}{dt} \quad (14)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{c(t)} = \frac{1}{c_0} + kt \quad (15)$$

Alors, le temps de demi-réaction vérifie :

$$\frac{1}{c(\tau_{1/2})} = \frac{1}{c_0} + k\tau_{1/2}$$

$$\Leftrightarrow \tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \quad (16)$$

$\tau_{1/2}$ est bien proportionnel à l'inverse de la concentration initiale.

L'ordre global de la réaction vaut donc 2.

2. Pour déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs, on pourrait utiliser la dégénérescence de l'ordre : un des réactifs est placé en excès et on peut déterminer l'ordre partiel par rapport à l'autre réactif, et *vice versa*.

3. A partir de la régression linéaire de $\tau_{1/2} = f(1/c_0)$, on peut déterminer la constante de vitesse comme l'inverse du coefficient directeur.

Le coefficient directeur vaut 11,1 mol·s/L donc $k = 9,01 \times 10^{-2}$ L/mol/min.

4. On a calculé la constante de vitesse à $T_1 = 298$ K. On en déduit l'expression du facteur pré-exponentiel dans la loi d'Arrhénius :

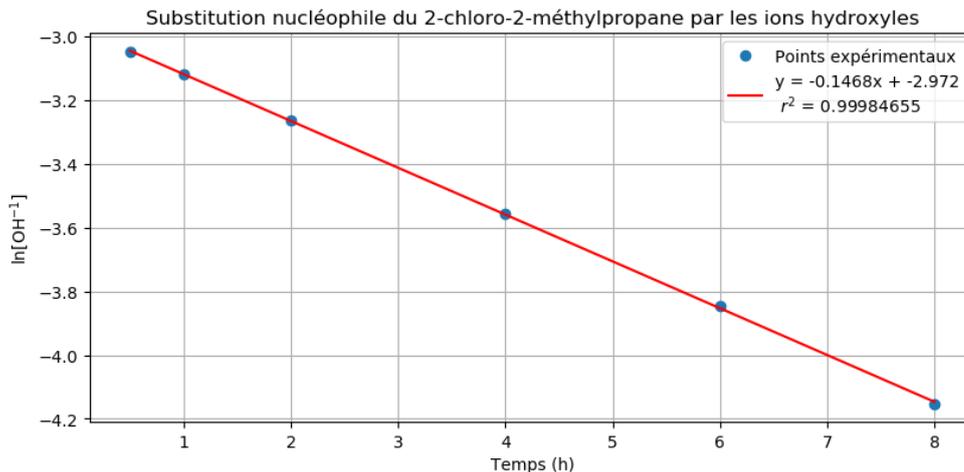
$$k_1 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) \Leftrightarrow A = \frac{k_1}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)} \quad (17)$$

On cherche la constante de vitesse à $T_2 = 60^\circ \text{C} = 333$ K :

$$k_2 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right) = \frac{k_1}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)$$

$$k_2 = k_1 \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (18)$$

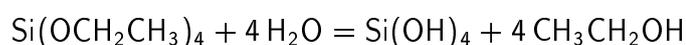
On calcule la constante de vitesse à 60 °C : $k_2 = 3,93 \text{ L/mol/min}$. On en déduit le temps de demi-réaction : $\tau_{1/2,2} = 5,09 \text{ min}$.



| Annale 2010 Etude du procédé sol-gel.

1) Étude des réactions d'hydrolyse et de condensation

- Le silicium est utilisé pour fabriquer les panneaux photovoltaïques (silicium monocristallin), mais aussi dans le bâtiment (verres, ciments), pour l'industrie chimique (séparation, catalyse, ...).
- La configuration électronique du silicium est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.
Il possède donc 4 électrons de valence, contenus dans la couche $n = 3$.
- Le carbone C est isoélectronique au silicium : $1s^2 2s^2 2p^2$.
On calcule les différences d'électronégativité des atomes dans les liaisons Si–O et C–O :
— Si–O : $\Delta\chi(\text{Si-O})=1,54$. Cette liaison est très polaire (voire ionique) ;
— C–O : $\Delta\chi(\text{C-O})=0,89$. Cette liaison est polaire.
La liaison Si–O est beaucoup plus polaire que la liaison C–O.
- L'équation-bilan de la réaction pour l'hydrolyse complète de l'orthosilicate de tétraéthyle est :



2) Cinétique de la réaction de condensation

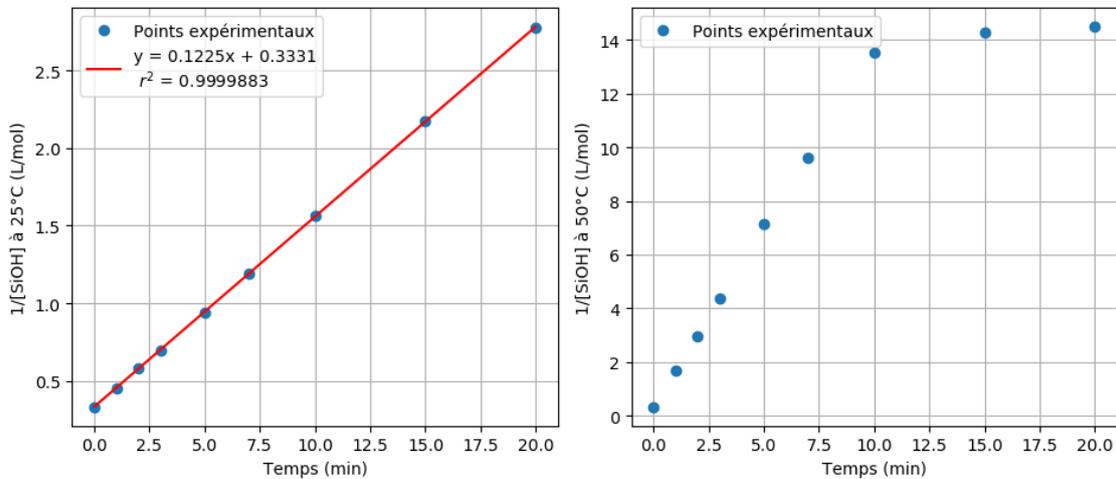
1. Pour une cinétique d'ordre 2, la concentration en réactif vérifie :

$$\frac{1}{[\text{SiOH}]} = \frac{1}{[\text{SiOH}]_0} + kt \quad (19)$$

donc

$$[\text{SiOH}] = \frac{[\text{SiOH}]_0}{1 + kt[\text{SiOH}]_0} \quad (20)$$

2. Pour vérifier la cinétique d'ordre 2, on trace la courbe $\frac{1}{[\text{SiOH}]} = f(t)$:



A 25 °C, la courbe $\frac{1}{[\text{SiOH}]} = f(t)$ est bien une fonction affine. L'ordre 2 est bien vérifié.

A 50 °C, la réaction semble changer d'ordre au bout d'une dizaine de minutes.

3. A 25 °C, la constante de vitesse est égale au coefficient directeur de la régression linéaire : $k(25^\circ\text{C}) = 0,123 \text{ L/mol/min}$.

A 50 °C, on fait la régression linéaire sur les 6 premiers points. On trouve une constante de vitesse : $k(50^\circ\text{C}) = 1,34 \text{ L/mol/min}$.

4. D'après la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

Donc

$$E_a = \frac{-R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \quad (21)$$

On calcule l'énergie d'activation : $E_a = 76,8 \text{ kJ/mol}$.

Mécanismes réactionnels

Exercice ** Catalyse enzymatique – Modèle de Michaelis-Menten

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

1) Etablissement de la loi de vitesse

1. La vitesse r d'apparition du produit P s'exprime :

$$r = \frac{d[[P]]}{dt} = k_2[SE] \quad (22)$$

2. L'hypothèse de pré-équilibre rapide nous donne :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[S][E] = k_{-1}[SE] \quad (23)$$

En outre, la conservation de la matière nous donne :

$$[E]_0 = [E] + [SE] \quad (24)$$

Alors,

$$k_1[S]([E]_0 - [SE]) = k_{-1}[SE]$$

$$\Leftrightarrow k_1[E]_0 = (k_{-1} + k_1[S])[SE]$$

$$\Leftrightarrow [SE] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_1[S]} [E]_0 [S]$$

On injecte dans l'expression de r :

$$r = k_2 \times \frac{k_1}{k_{-1} + k_1[S]} [E]_0 [S] = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]}$$

$$\Leftrightarrow r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (25)$$

3. A l'instant initial,

$$r_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (26)$$

4. L'AEQS appliqué au complexe enzyme-substrat nous donne :

$$v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 \Leftrightarrow k_1[S][E] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0 \quad (27)$$

De nouveau, la conservation de la matière s'applique (équation 24). Donc,

$$k_1[S]([E]_0 - [SE]) - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0$$

$$\Leftrightarrow k_1[S][E]_0 = [SE](k_1[S] + k_{-1} + k_2)$$

$$\Leftrightarrow [SE] = \frac{k_1[S][E]_0}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

Alors, la vitesse de la réaction s'exprime :

$$r = \frac{k_1 k_2 [S][E]_0}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}$$

$$\Leftrightarrow r = \frac{k_2 [S][E]_0}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} \quad (28)$$

On retrouve une expression similaire à la question 2, avec $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$.

2) Analyse graphique

1. **Scanner la courbe!** On exprime la vitesse asymptotique $r_{0,max}$:

$$r_{0,max} = \lim_{[S]_0 \rightarrow +\infty} r_0 = \lim_{[S]_0 \rightarrow +\infty} \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$\Leftrightarrow r_{0,max} = k_2 [E]_0 \quad (29)$$

Alors,

$$r_0 = \frac{r_{0,max} [S]_0}{[S]_0 + K_M} \quad (30)$$

2. On cherche la concentration initiale en substrat telle que $r_0 = \frac{r_{0,max}}{2}$:

$$\frac{1}{2} = \frac{[S]_0}{[S]_0 + K_M} \Leftrightarrow \frac{1}{2}([S]_0 + K_M) = [S]_0 \Leftrightarrow \frac{1}{2}K_M = \frac{1}{2}[S]_0$$

$$\Leftrightarrow K_M = [S]_0 \quad (31)$$

On peut mesurer facilement K_M puisqu'il s'agit de la concentration initiale en substrat telle que $r_0 = \frac{r_{0,max}}{2}$.

Pour maximiser la reconnaissance enzyme-substrat, il faut que K_M soit faible : cela signifie que la courbe $r_0 = f([S]_0)$ converge très vite.

On peut également le voir à partir de l'expression de $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$. Si K_M est faible, $k_{-1} \ll k_1$: la réaction de complexation est plus rapide que la réaction de dé-complexation donc on maximise la reconnaissance enzyme-substrat.

3. On remarque que :

$$\frac{1}{r_0} = 0 \Leftrightarrow \frac{K_M}{[S]_0} = -1 \Leftrightarrow K_M = -[S]_0 \quad (32)$$

On peut prolonger la courbe jusqu'à rencontrer l'axe des abscisses et lire la valeur de $-K_M$.

Cette mesure est plus précise car on la réalise par modélisation d'un grand nombre de points par une fonction affine. Il n'y a pas d'ambiguïté entre deux points contrairement à la méthode de la question 2.

Exercice ★★★ Hydrolyse du saccharose

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

1) Ordre partiel du saccharose

1. La solution à l'état initial ne contient que du saccharose à la concentration $[S]_0$. D'après la loi de Biot, le pouvoir rotatoire de la solution à l'instant initial s'exprime :

$$\alpha_0 = [\alpha_S] l [S]_0 \quad (33)$$

On calcule en faisant attention aux conversions ($1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ L}$) : $\alpha_0 = 24^\circ$.

2. A la fin de la réaction, tout le saccharose est consommé. Il ne reste plus que du fructose et du glucose, tous deux à la concentration $[S]_0$. On utilise cette fois l'additivité de la loi de Biot :

$$\alpha_\infty = [\alpha_F] l [S]_0 + [\alpha_G] l [S]_0 \quad (34)$$

On calcule : $\alpha_\infty = -14^\circ$.

3. On dresse le tableau d'avancement volumique de la réaction :

	S	=	F	+	G
$t = 0$	$[S]_0$		0		0
t	$[S]_0 - x$		x		x
$t \rightarrow +\infty$	0		$[S]_0$		$[S]_0$

Ainsi, le pouvoir rotatoire de la solution à l'instant t s'exprime :

$$\alpha(t) = [\alpha_S] l ([S]_0 - x(t)) + [\alpha_F] l x(t) + [\alpha_G] l x(t) \quad (35)$$

4. On exprime le pouvoir rotatoire en fonction de la concentration en saccharose, sachant que $[S] = [S]_0 - x(t)$:

$$\alpha(t) = [\alpha_S] l [S] + ([\alpha_F] + [\alpha_G]) l ([S]_0 - [S])$$

On cherche à isoler la concentration en saccharose :

$$\alpha - ([\alpha_F] + [\alpha_G]) l [S]_0 = [\alpha_S] l [S] - ([\alpha_F] + [\alpha_G]) l [S]$$

$$\Leftrightarrow [S] = \frac{\alpha - ([\alpha_F] + [\alpha_G]) l [S]_0}{([\alpha_S] - [\alpha_F] + [\alpha_G]) l} \quad (36)$$

On trouve une fonction affine en α .

Si la réaction est d'ordre 1, la fonction $\ln [S] = f(t)$ est une fonction affine. Il faudrait donc tracer $\frac{\alpha - ([\alpha_F] + [\alpha_G]) l [S]_0}{([\alpha_S] - [\alpha_F] + [\alpha_G]) l} = f(t)$ et vérifier qu'on obtient bien une fonction affine.

2) Ordre partiel des ions oxonium

On effectue les expériences à pH acide en maintenant le pH constant et donc la concentration des ions oxonium constante. On peut donc appliquer la dégénérescence de l'ordre sur les ions oxonium :

$$v = k_0 [\text{H}_3\text{O}^+]^n [S] = k_{app} [S] \quad (37)$$

Cette réaction a une cinétique d'ordre 1 donc :

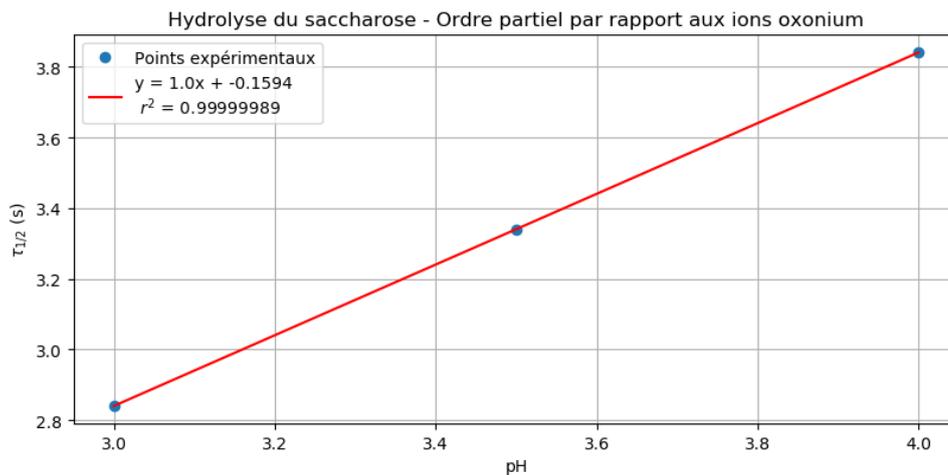
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} = \frac{\ln(2)}{k_0 [\text{H}_3\text{O}^+]^n} \quad (38)$$

Ainsi,

$$\log \tau_{1/2} = \log \left(\frac{\ln(2)}{k_0} \right) - n \log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log \left(\frac{\ln(2)}{k_0} \right) + n \text{ pH} \quad (39)$$

On trace $\log \tau_{1/2} = f(\text{pH})$. On s'attend à trouver une fonction affine de coefficient directeur n .

L'ordre partiel par rapport aux ions oxonium est donc 1.



3) Mécanisme de la réaction

1. On ne peut appliquer l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel SH^+ car il est formé par une étape rapide et consommé par une étape lente.
2. La constante d'équilibre de la réaction acido-basique $\text{S} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{SH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ s'exprime :

$$K^\circ = \frac{a(\text{SH}^+) a(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{S}) a(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{[\text{SH}^+] c^\circ}{[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (40)$$

3. L'étape cinétiquement déterminante est l'étape 2. La vitesse de la réaction s'exprime donc :

$$r = v_2 = k_2[\text{SH}^+] \quad (41)$$

On peut exprimer $[\text{SH}^+]$ à partir de K° :

$$r = k_2 K^\circ \frac{[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \quad (42)$$

On retrouve les mêmes ordres partiels que ceux déterminés précédemment.