

Semaine 15

Cinétique chimique, réactions acide-base

Question de cours.

Énoncer et expliquer la loi d'Arrhénius.

Exercices.

Exercice 1 — Mécanisme de Michaelis-Menten (*adapté de Centrale PC 2018*).

Les enzymes sont des molécules dont l'activité catalytique est directement liée à la forme de son site actif, cavité dans laquelle se déroule la réaction et sur laquelle ne se fixent que les substrats de taille et de géométrie adaptées. Les enzymes :

- accélèrent les transformations par un facteur pouvant aller jusqu'à 109
- agissent uniquement sur des substrats de forme adaptée au site actif
- sont capables d'opérer à température ambiante et a un pH proche de la neutralité.

Le mécanisme le plus répandu pour modéliser l'action de l'enzyme **E** sur le substrat **S** a été proposé par Leonor Michaelis et Maud Menten en 1913 ; **P** désigne le produit et **E-S** un intermédiaire réactionnel appelé complexe enzyme-substrat.



1. Exprimer la vitesse de disparition du composé **S**, que l'on considèrera être la *vitesse de la réaction* et que l'on notera r .
2. En faisant l'hypothèse dite *approximation de l'état quasi-stationnaire* sur le complexe enzyme-substrat, montrer :

$$r = \frac{r_{max} \times [S]}{K_M + [S]}$$

On explicitera K_M ainsi que r_{max} . Pour rappel, l'approximation de l'état quasi-stationnaire consiste à considérer que la concentration d'une espèce très réactive, donc qui est consommée facilement mais qui est formée difficilement, reste **constante**.

3. Proposer une méthode pour obtenir les valeurs expérimentales de K_M et r_{max} , connaissant la valeur de r pour différentes valeurs de $[S]$

Exercice 2 — Dégradation du DMPS.

En solution aqueuse, le DMPS (2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate de sodium) se dégrade au contact du dioxygène O_2 . Dans le tableau suivant, se trouve l'évolution temporelle de la concentration d'une solution aqueuse de DMPS au contact de l'air, à pression atmosphérique, à une température fixée à 35 °C, et à un pH tamponné à 7,0. À l'état initial, la concentration vaut $C_0 = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. On suppose que cette réaction est totale et admet un ordre.

t / h	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
$[\text{DMPS}]/C_0$	1	0,87	0,75	0,63	0,43	0,28	0,19	0,11	0,06

1. Écrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.
2. La pression atmosphérique de l'air étant constante, que peut-on dire de la concentration en O_2 dissous dans

la solution aqueuse au cours de la réaction ? Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?

3. Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
4. Calculer le temps pour lequel 99 % du DMPS est dégradé.

Exercice 3 — Calculs de pH.

On considère une solution **1** aqueuse d'ammoniac NH_3 à la concentration $c_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, ainsi qu'une solution **2** d'acide acétique AcOH à la concentration $c_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

1. Quel est le **pH** de la solution résultant du mélange de **1** et **2** avec $V_1 = V_2$?
2. Même question pour $V_1 = 2V_2$.

Données.

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2; \quad pK_a(\text{AcOH}/\text{ACO}^-) = 4,8$$

Semaine 15

Cinétique chimique, réactions acide-base

Question de cours.

Traiter complètement la cinétique d'une réaction d'ordre 2 (détermination de $r(t), t_{1/2}$).

Exercices.

Exercice 1 — Suivi cinétique par mesure du volume.

Le chauffage d'une solution aqueuse de chlorure de benzènediazonium est une méthode simple de préparation du phénol selon la réaction totale d'équation :



L'étude de la cinétique de la réaction de formation du phénol par hydrolyse du chlorure de benzènediazonium peut s'effectuer par la mesure du volume de diazote gazeux dégagé au cours du temps. Le diazote sera considéré comme un gaz parfait. Le tableau ci-dessous indique le volume de diazote dégagé par la réaction à 30 °C.

t / h	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10	15	20
$V_{\text{N}_2} / \text{mL}$	17,9	31,3	41,2	48,5	58,0	63,4	67,8	69,2	69,6	69,8	69,8

1. En supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport au chlorure de benzènediazonium, établir la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{V_\infty - V_{\text{N}_2}(t)}{V_\infty} \right) = -kt$$

avec k la constante de vitesse de la réaction, V_∞ le volume de diazote dégagé quand la réaction est terminée.

2. Déterminer la constante de vitesse k . En déduire le temps de demi-réaction de la réaction étudiée.
3. L'énergie d'activation de la réaction de formation du phénol est $E_a = 99,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Déterminer la température à laquelle l'expérience doit avoir lieu si on souhaite augmenter la vitesse d'un facteur 10 par rapport à l'étude réalisée à 30 °C.

Exercice 2 — Dégradation du DMPS.

En solution aqueuse, le DMPS (2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate de sodium) se dégrade au contact du dioxygène O_2 . Dans le tableau suivant, se trouve l'évolution temporelle de la concentration d'une solution aqueuse de DMPS au contact de l'air, à pression atmosphérique, à une température fixée à 35 °C, et à un pH tamponné à 7,0. À l'état initial, la concentration vaut $C_0 = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. On suppose que cette réaction est totale et admet un ordre.

t / h	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
$[\text{DMPS}]/C_0$	1	0,87	0,75	0,63	0,43	0,28	0,19	0,11	0,06

1. Écrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.
2. La pression atmosphérique de l'air étant constante, que peut-on dire de la concentration en O_2 dissous dans la solution aqueuse au cours de la réaction ? Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?
3. Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
4. Calculer le temps pour lequel 99 % du DMPS est dégradé.

Exercice 3 — Calculs de pH.

On considère une solution **1** aqueuse d'ammoniac NH_3 à la concentration $c_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, ainsi qu'une solution **2** d'acide acétique AcOH à la concentration $c_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

1. Quel est le **pH** de la solution résultant du mélange de **1** et **2** avec $V_1 = V_2$?
2. Même question pour $V_1 = 2V_2$.

Données.

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2; \quad pK_a(\text{AcOH}/\text{ACO}^-) = 4,8$$

Semaine 15

Cinétique chimique, réactions acide-base

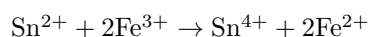
Question de cours.

Définir la constante d'acidité ainsi que les notions d'acide/base fort/faible.

Exercices.

Exercice 1 — Cinétique d'une réaction de l'étain.

On considère la réaction, supposée totale, de réduction des ions fer III par les ions étain II :



La loi de vitesse associée à cette réaction s'écrit : $v = k[\text{Fe}^{3+}]^\alpha[\text{Sn}^{2+}]^\beta$.

1. Lorsque la concentration initiale en ions Fe^{3+} est largement supérieure à celle en ions Sn^{2+} , le temps de demi-réaction reste invariant lorsque l'on divise la concentration initiale d'étain C_0 par deux. Déterminer β .

On étudie la réaction lorsque l'on introduit Fe^{3+} et Sn^{2+} en quantités stœchiométriques.

2. Montrer que $t_{1/2}$ peut s'exprimer en fonction de C_0 , k et α .
3. Que vaut α sachant que $t_{1/2}$ est divisé par quatre lorsque C_0 est multipliée par deux ?
4. En déduire l'unité de k (on prendra la seconde comme unité de temps).

Exercice 2 — Dégradation du DMPS.

En solution aqueuse, le DMPS (2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate de sodium) se dégrade au contact du dioxygène O_2 . Dans le tableau suivant, se trouve l'évolution temporelle de la concentration d'une solution aqueuse de DMPS au contact de l'air, à pression atmosphérique, à une température fixée à 35°C , et à un pH tamponné à 7,0. À l'état initial, la concentration vaut $C_0 = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. On suppose que cette réaction est totale et admet un ordre.

t / h	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
$[\text{DMPS}]/C_0$	1	0,87	0,75	0,63	0,43	0,28	0,19	0,11	0,06

1. Écrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.
2. La pression atmosphérique de l'air étant constante, que peut-on dire de la concentration en O_2 dissous dans la solution aqueuse au cours de la réaction ? Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?
3. Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
4. Calculer le temps pour lequel 99 % du DMPS est dégradé.

Exercice 3 — Calculs de pH.

On considère une solution **1** aqueuse d'ammoniac NH_3 à la concentration $c_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, ainsi qu'une solution **2** d'acide acétique AcOH à la concentration $c_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

1. Quel est le **pH** de la solution résultant du mélange de **1** et **2** avec $V_1 = V_2$?
2. Même question pour $V_1 = 2V_2$.

Données.

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2; \quad pK_a(\text{AcOH}/\text{ACO}^-) = 4,8$$