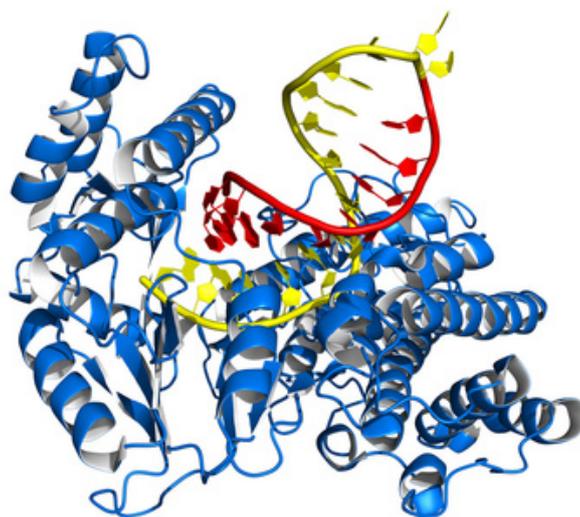




## Cinétique formelle & Mécanismes réactionnels



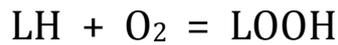
# Le corrigé

L'usage des calculatrices est autorisé.  
Le devoir dure 2 h.

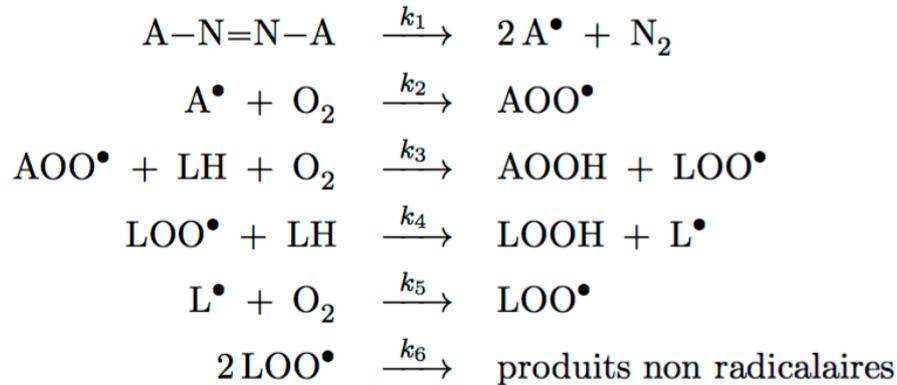
### *PREMIER EXERCICE*

## **OXYDATION DES CORPS GRAS**

L'équation de la réaction d'oxydation du linoléate de méthyle peut s'écrire simplement :



Dans les conditions de l'étude réalisée, le mécanisme de cette oxydation des acides gras insaturés, notés donc ici LH, par le dioxygène met en jeu les actes élémentaires suivants :



où A-N=N-A représente l'initiateur de radicaux et LH représente le corps gras insaturé nommé linoléate de méthyle.

- 1) Justifier en quoi le suivi temporel de la concentration en dioxygène est une mesure indirecte de la consommation de linoléate de méthyle au cours du temps.

Comme le dioxygène réagit avec le linoléate, suivre l'évolution de la concentration en dioxygène permet de suivre indirectement celle en linoléate.

La vitesse  $v$  de la réaction est définie comme la vitesse de disparition du dioxygène.

- 2) Exprimer  $v = -d[\text{O}_2]/dt$  à partir du mécanisme réactionnel.

D'après les étapes du mécanisme réactionnel :

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{A}^\bullet][\text{O}_2] + k_3[\text{AOO}^\bullet][\text{LH}][\text{O}_2] + k_5[\text{L}^\bullet][\text{O}_2]$$

- 3) En appliquant l'AEQS aux différents intermédiaires réactionnels A•, AOO•, LOO• et L•, exprimer la vitesse  $v$  précédente.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{A}^\bullet]}{dt} = 0 &= 2k_1[\text{AN} = \text{NA}] - k_2[\text{A}^\bullet][\text{O}_2] \\ \frac{d[\text{AOO}^\bullet]}{dt} = 0 &= k_2[\text{A}^\bullet][\text{O}_2] - k_3[\text{AOO}^\bullet][\text{LH}][\text{O}_2] \end{aligned}$$

$$\frac{d[LOO \bullet]}{dt} = 0 = k_3[AOO \bullet][LH][O_2] - k_4[LOO \bullet][LH] + k_5[L \bullet][O_2] - 2k_6[LOO \bullet]^2$$

$$\frac{d[L \bullet]}{dt} = 0 = k_4[LOO \bullet][LH] - k_5[L \bullet][O_2]$$

Effectuons désormais l'AEQS globale en faisant la somme des 4 AEQS précédentes :

$$0 = 2k_1[AN = NA] - 2k_6[LOO \bullet]^2$$

Il vient ainsi :

$$[LOO \bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [AN = NA]^{\frac{1}{2}}$$

Revenons à l'expression de la vitesse  $v$  de disparition du dioxygène :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[A \bullet][O_2] + k_3[AOO \bullet][LH][O_2] + k_5[L \bullet][O_2]$$

de la première AEQS, nous en déduisons que :

$$k_2[A \bullet][O_2] = 2k_1[AN = NA]$$

en faisant la somme des deux premières AEQS :

$$k_3[AOO \bullet][LH][O_2] = 2k_1[AN = NA]$$

Alors :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_1[AN = NA] + 2k_1[AN = NA] + k_5[L \bullet][O_2]$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_1[AN = NA] + 2k_1[AN = NA] + k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [AN = NA]^{\frac{1}{2}} [LH]$$

En négligeant les deux premiers termes, provenant l'un de l'étape (1), l'autre de l'étape (3), alors il vient :

$$v = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [AN = NA]^{\frac{1}{2}} [LH]$$

4) Montrer que  $v$  peut se mettre sous la forme

$$v = k[\text{LH}][\text{A-N=N-A}]^{1/2}$$

si l'on néglige deux des termes de l'expression précédente. A quelles étapes (initiation, propagation ou rupture) appartiennent ces deux termes dont la contribution est négligée ?

$$v = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [\text{AN} = \text{NA}]^{1/2} [\text{LH}]$$

Les deux termes négligés appartiennent aux étapes avant la propagation, donc aux étapes d'initiation, ou plus précisément à l'étape d'initiation et à une étape appelée étape de transfert (*pas attendu dans le devoir*).

5) Donner l'expression de  $k$  en fonction des constantes de vitesse du mécanisme.

Par identification :

$$k = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}$$

## ***SECOND EXERCICE***

### **CINÉTIQUE DE RÉACTION DE NO**

On s'intéresse à la formation du dimère  $\text{N}_2\text{O}_4$  à partir de  $\text{NO}$ , pour laquelle on propose le mécanisme décrit *figure 2*. Les deux étapes sont des actes élémentaires.

L'étape **(a)** est un pré-équilibre rapide, de constante d'équilibre  $K^\circ_1$ .

L'étape **(b)** est l'étape cinétiquement déterminante (ou limitante).

1) Exprimer la vitesse de formation de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en fonction de  $k_b$ ,  $[\text{NO}]$  et  $[\text{NO}_3]$ .

Comme l'acte (2) est un acte élémentaire, alors la réaction obéit à la loi de Van't Hoff :

$$v = \frac{d[N_2O_4]}{dt} = k_b[NO_3][NO]$$

2) Montrer que la vitesse de formation de  $N_2O_4$  peut s'écrire  $v = \gamma.[NO]^\alpha.[O_2]^\beta$ .  
Donner les expressions de  $\alpha$  et  $\beta$  et expliciter  $\gamma$  en fonction des différentes constantes de l'énoncé.

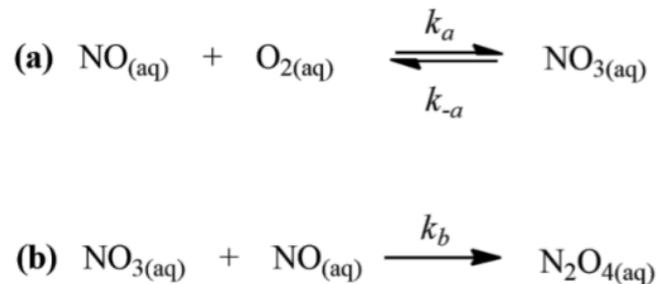


Figure 2 – Mécanisme de formation de  $N_2O_4$

$$v = \frac{d[N_2O_4]}{dt} = k_b[NO_3][NO]$$

dans cette loi de vitesse, il apparaît la concentration en intermédiaire réactionnel  $NO_3$  ; or on nous dit que l'équilibre initial est un pré-équilibre rapide, donc nous pouvons utiliser la relation de Guldberg et Waage appliquée à cet équilibre :

$$K^{\circ}_1 = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]}$$

Alors :

$$[NO_3] = K^{\circ}_1[NO][O_2]$$

Ainsi :

$$v = \frac{d[N_2O_4]}{dt} = k_b K^{\circ}_1 [NO][O_2][NO]$$

$$v = \frac{d[N_2O_4]}{dt} = k_b K^{\circ}_1 [O_2][NO]^2$$

On peut aussi dire que l'équilibre (1) s'établissant très vite : les vitesses des réactions dans le sens direct et indirect sont les mêmes :

$$k_a = [NO][O_2] = k'_a[NO_3]$$

Alors :

$$\frac{k_a}{k'_a} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]}$$

et  $v$  peut aussi s'écrire :

$$v = \frac{d[N_2O_4]}{dt} = k_b \frac{k_a}{k'_a} [O_2][NO]^2$$

Alors on peut en déduire :

$$\alpha = 2 ; \beta = 1 ; \gamma = k_b \frac{k_a}{k'_a} = k_b K_1$$

## TROISIEME EXERCICE

### OXYDATION DU GLUCOSE

#### *Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase*

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui comportent un site actif sur lequel se fixe le **substrat** (réactif) et s'opère la transformation en produit. La structure du site actif est spécifique de la réaction qu'il catalyse et elle retrouve sa forme initiale après libération du (ou des) produits formés. L'enzyme glucose oxydase catalyse l'oxydation par le dioxygène du D-glucose en acide D-gluconique, appelés par la suite glucose et acide gluconique.



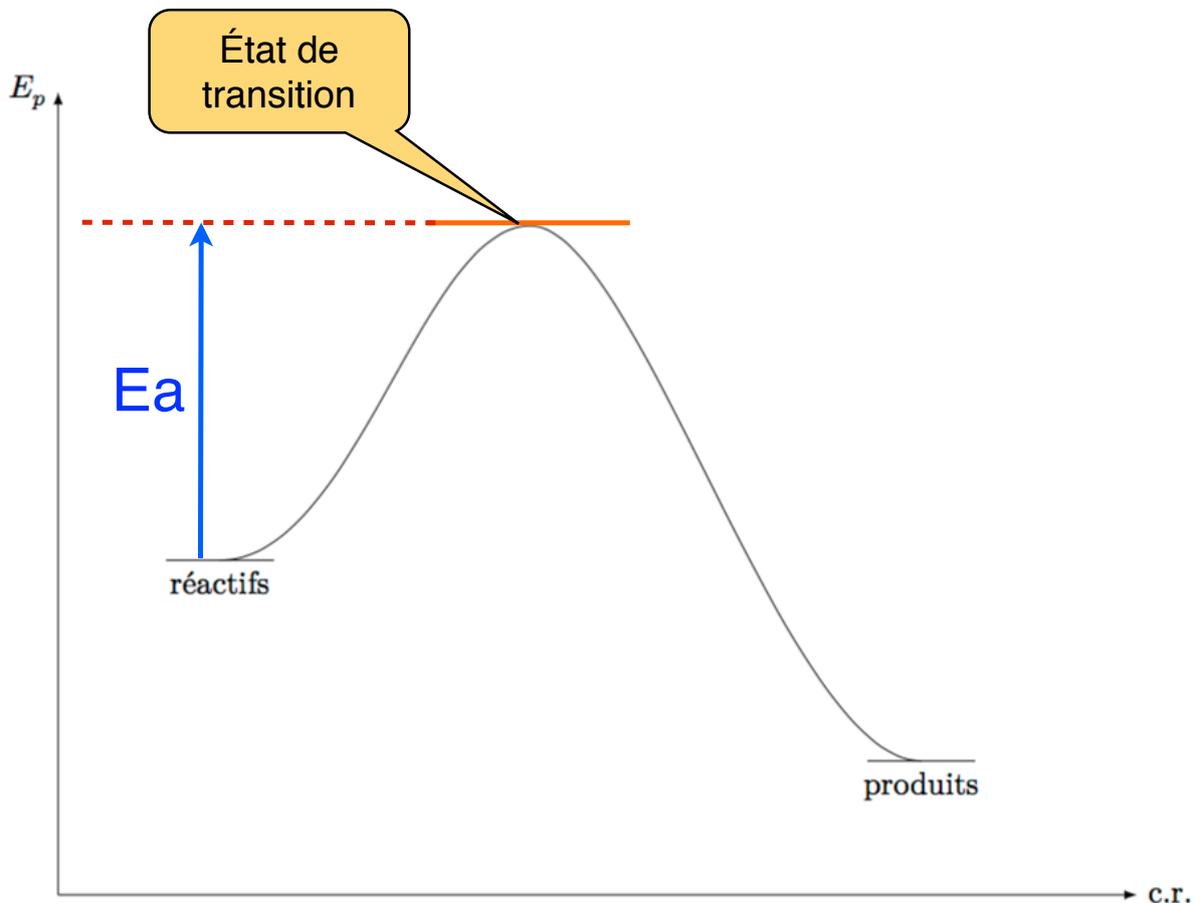
**Figure 1** pour information, structures spatiales des formes linéaires du D-glucose et de l'acide D-

## Rôle d'un catalyseur

Le profil réactionnel d'une réaction est reproduit *figure A* du document réponse que vous n'oublierez pas de rendre avec votre copie.

- 1) Quelle(s) information(s) fournit ce profil réactionnel sur la réaction : s'agit-il du profil d'un acte élémentaire ? Y placer l'énergie d'activation (ou *les* énergies d'activation) ? Y faire figurer le(s) intermédiaires réactionnel(s) et de même pour le(s) état(s) de transition.

Comme il y a passage par un maximum d'énergie potentiel unique, il s'agit là du profil énergétique d'un acte élémentaire.  
L'énergie d'activation y figure : elle représente la différence d'énergie entre celle de l'état de transition et celle des réactifs.



**Figure A** Profil réactionnel d'une réaction

- 2) Tracer, sur cette figure, l'allure d'un profil réactionnel de cette même réaction catalysée. Y faire figurer le(s) intermédiaires réactionnel(s) et de même pour le(s)

état(s) de transition.

Si la réaction est catalysée, elle se déroule en au moins deux étapes. Le catalyseur permet d'augmenter la vitesse de la réaction en abaissant l'énergie d'activation : l'énergie d'activation du premier acte (conduisant à l'intermédiaire réactionnel) et celle du second (à partir de l'intermédiaire réactionnel) sont plus petites que celle de l'acte élémentaire représentant la même réaction sans catalyseur.

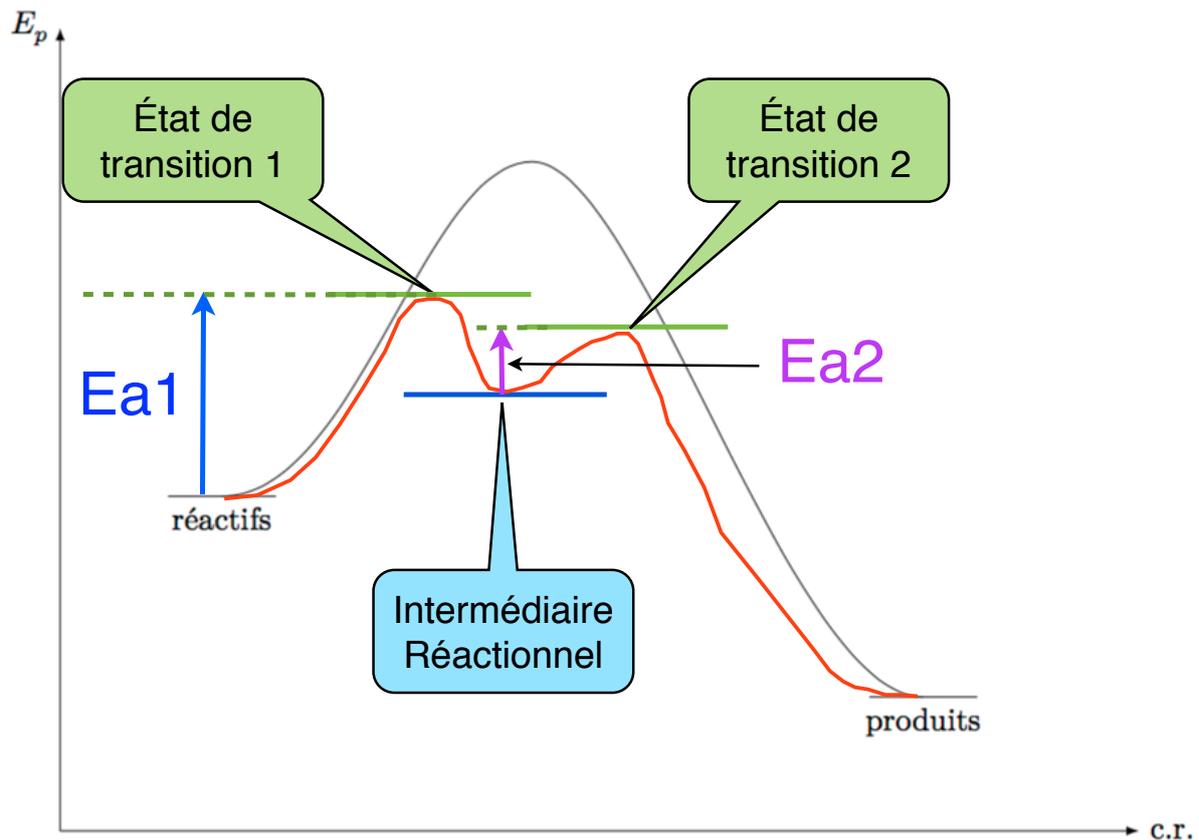


Figure A Profil réactionnel d'une réaction

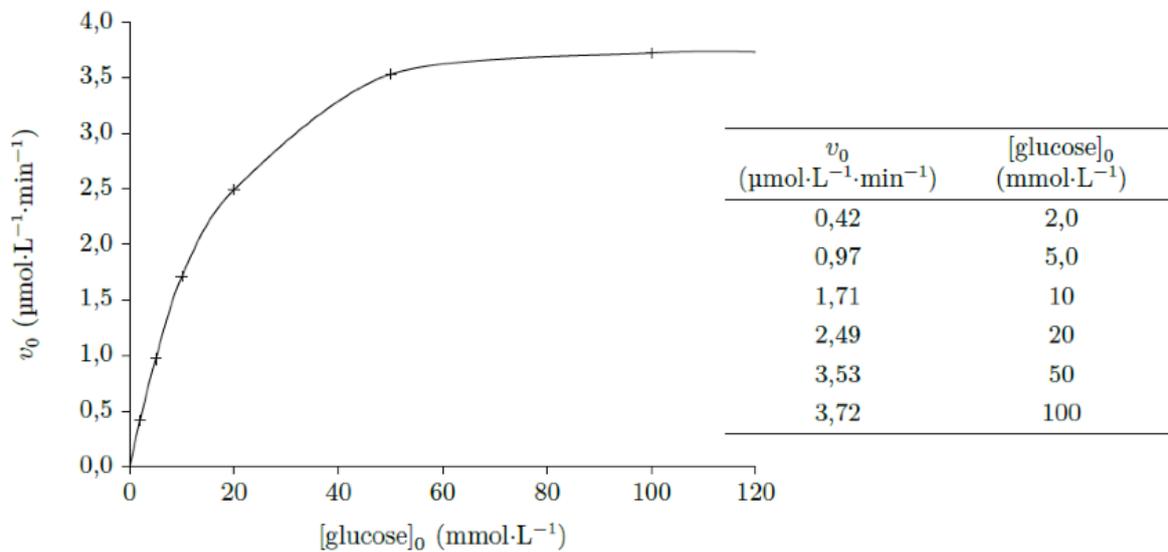
- 3) Expliciter l'influence de la catalyse sur la thermodynamique (bilans de matière finaux) et la cinétique d'une réaction.

La catalyse ne modifie en rien l'aspect thermodynamique d'une réaction ;  
La catalyse augmente juste la vitesse d'une réaction : il n'intervient que sur l'aspect cinétique d'une réaction.

### Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michaelis-Menten

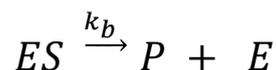
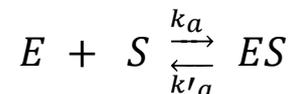
À 20 °C et en solution à pH tamponné égal à 7, on détermine expérimentalement, pour différentes concentrations initiales en glucose, la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase ; la glucose

oxydase est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose. La courbe tracée **figure 2** représente l'évolution de la vitesse initiale de cette réaction. La concentration en dioxygène dissous reste constante.



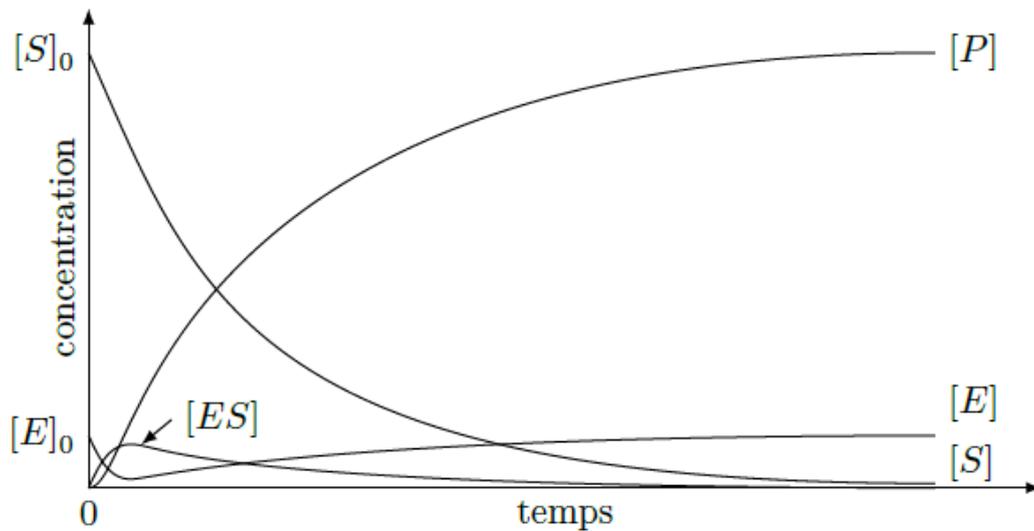
**Figure 2** Évolution de la vitesse initiale d'oxydation du glucose

Le modèle choisi pour rendre compte de la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène, catalysée par la glucose oxydase, est celui de Michaelis-Menten qui est un des modèles de mécanisme réactionnel les plus couramment utilisés pour les réactions catalysées par une enzyme. Ce mécanisme s'écrit :



où  $E$  désigne l'enzyme (glucose oxydase),  $S$  le substrat (glucose),  $ES$  le complexe enzyme-substrat formé et  $P$  le produit (acide gluconique) et où  $k_a$ ,  $k'_a$  et  $k_b$  sont les constantes cinétiques des différentes étapes.

Le volume réactionnel est supposé constant au cours de la transformation du glucose en acide gluconique. On note  $[X]$  la concentration de l'espèce  $X$  dans le milieu réactionnel à un instant  $t$  donné et  $[X]_0$  cette concentration à l'instant initial. Le schéma de la **figure 3** représente l'évolution temporelle des concentrations du substrat ( $S$ ), du produit ( $P$ ), de l'enzyme ( $E$ ) et du complexe enzyme-substrat formé ( $ES$ ) au cours de la réaction pour des valeurs relatives de constantes de vitesse  $k_a$ ,  $k'_a$  et  $k_b$ .



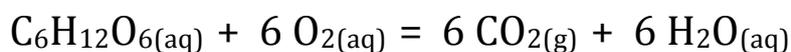
**Figure 3** Évolution de la concentration des espèces mises en oeuvre dans le modèle de Michaelis-Menten

Le modèle de Michaelis-Menten présente trois caractéristiques principales au niveau cinétique :

- pour une concentration initiale donnée de substrat, notée  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme,  $[E]_0$  ;
- pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une faible concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à  $[S]_0$  ;
- pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une forte concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de  $[S]_0$  et atteint une valeur maximale  $v_{\max}$ .

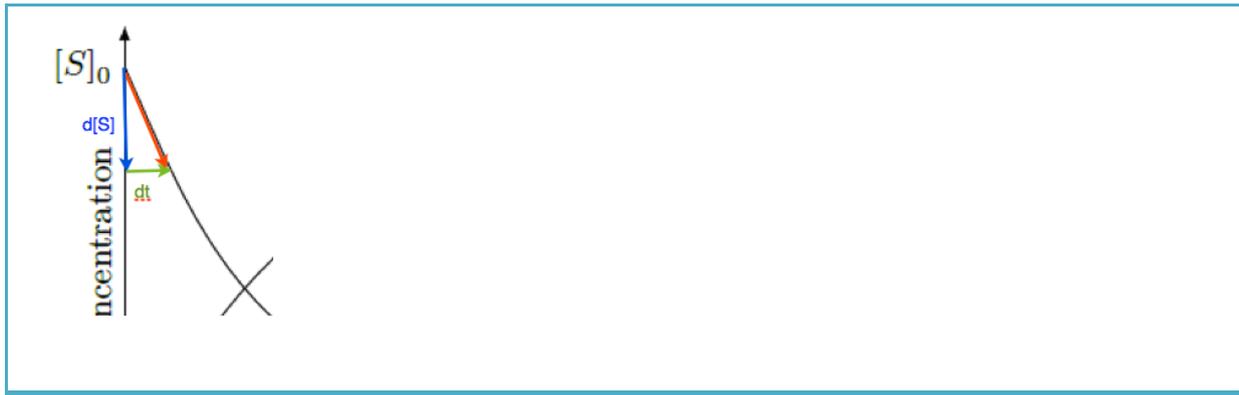
### À propos des résultats expérimentaux

L'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase est :



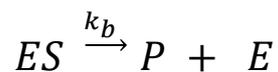
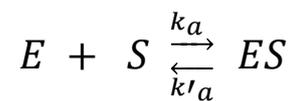
- 4) Comment obtenir expérimentalement la valeur de la vitesse initiale ? La réponse pourra s'appuyer sur un schéma.

On peut calculer la vitesse initiale à partir de la détermination de la tangente à la courbe en  $t = 0$  : la vitesse initiale est l'opposée de cette dérivée :



### À propos du modèle

Le modèle choisi pour rendre compte de la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène est celui de Michaelis-Menten et il s'écrit :



- 5) Préciser pourquoi l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable à l'espèce  $ES$  et sur quel intervalle de temps. Justifier.

L'approximation des états quasi-stationnaires est applicable à l'Intermédiaire Réactionnel  $ES$  car excepté les premiers instants de la réaction, sa concentration est très très faible au cours du temps, et presque constante : on peut donc lui appliquer l'AEQS :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0$$

A chaque instant  $t$ , on peut écrire pour l'enzyme  $E$  :

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

6) Que traduit cette égalité ?

Cette égalité ne traduit rien d'autre que la conservation de la matière, à savoir la conservation de l'enzyme qui, à la date  $t$ , est soit engagée dans le complexe ES, soit libre.

7) Sachant que l'enzyme est introduite en proportions catalytiques (donc en très très petite quantité) par rapport au glucose, que peut-on dire de la concentration du glucose libre  $[S]$  par rapport à la concentration totale du glucose, notée  $[S]_0$  ?

Si l'enzyme est en très très petite quantité, il est possible de dire que la concentration en glucose est à peu près constante et donc la concentration en glucose libre est presque égale à celle en glucose initial :

$$[S] = [S]_0$$

8) Montrer que l'expression de la vitesse  $v$  dans le cadre de ce modèle peut s'écrire :

$$v = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

Exprimons la vitesse  $v$  de formation du produit P :

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

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

Et l'AEQS a donné :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_a[E][S] - k'_a[ES] - k_b[ES]$$

Utilisons la conservation de la matière pour exprimer  $[E]$  en fonction de  $[E]_0$  et de  $[ES]$  :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_a([E]_0 - [ES])[S] - k'_a[ES] - k_b[ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_a[E]_0[S] - k_a[ES][S] - k'_a[ES] - k_b[ES]$$

Alors :

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

Soit aussi, pour avoir une expression commençant à ressembler à celle de l'énoncé :

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

Ainsi reportée dans l'expression de  $v$ , nous pouvons écrire :

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

Cela peut se simplifier par  $k_a$  :

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

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

Ainsi, par identification, nous avons bien une loi de vitesse de la forme de la loi proposée.

- 9) Préciser l'expression de  $v_{max}$  et de  $K_m$  en fonction des constantes de vitesses  $k_a$ ,  $k'_a$  et  $k_b$ .

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

Ainsi, par identification, nous avons bien une loi de vitesse de la forme de la loi proposée en posant :

$$v_{max} = k_b[E]_0$$

$$K_m = \frac{k'_a + k_b}{k_a}$$

### Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle

10) Quelle(s) caractéristique(s) cinétique(s) du modèle de Michaelis-Menten rend(ent) compte des résultats expérimentaux obtenus ?

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

Ainsi, par identification, nous avons bien une loi de vitesse de la forme de la loi proposée en posant :

$$v_{max} = k_b[E]_0$$

$$K_m = \frac{k'_a + k_b}{k_a}$$

Les trois caractéristiques données dans l'énoncé sont :

**Le modèle de Michaelis-Menten présente trois caractéristiques principales au niveau cinétique :**

- **pour une concentration initiale donnée de substrat, notée  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme,  $[E]_0$  ;**

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

Lorsque nous sommes proches de  $t=0$  :

$$v_0 = \frac{k_b[E]_0[S]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a} + [S]_0} = \frac{k_b[S]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a} + [S]_0} [E]_0 = Cste \times [E]_0$$

OK

- **pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une faible concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à  $[S]_0$  ;**

La concentration en substrat est faible : alors au dénominateur,  $[S]_0$  est négligeable :

$$v_0 = \frac{k_b[E]_0[S]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a} + [S]_0} \approx \frac{k_b[E]_0[S]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a}} = \frac{k_b[E]_0[S]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a}} = \frac{k_b[E]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a}} \times [S]_0$$

OK

- **pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une forte concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de  $[S]_0$  et atteint une valeur maximale  $v_{max}$ .**

La concentration en substrat est forte : alors au dénominateur,  $[S]_0$  très grand :

$$v_0 = \frac{k_b[E]_0[S]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a} + [S]_0} \approx \frac{k_b[E]_0[S]_0}{[S]_0} = k_b[E]_0 = v_{max}$$

OK : la vitesse est cette fois limitée par la concentration totale en enzyme E.

- 11) Proposer une estimation de la valeur expérimentale de  $v_{max}$  pour la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase.

Plaçons nous à l'instant initial, alors  $[S] = [S]_0$  et dans ce cas :

$$v_0 = \left( \frac{d[P]}{dt} \right)_0 = \frac{k_b[E]_0[S]_0}{\frac{k'_a+k_b}{k_a} + [S]_0}$$

soit :

$$v_0 = \left( \frac{d[P]}{dt} \right)_0 = \frac{v_{max}[S]_0}{K_m + [S]_0}$$

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

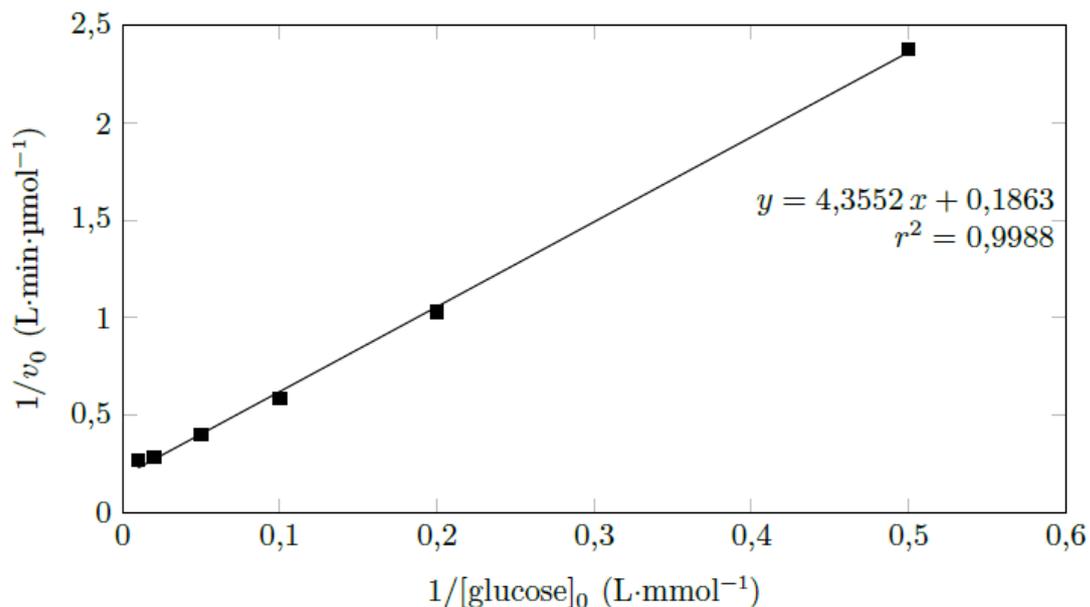
Si  $[S]_0$  est très grand alors cela devient :

$$v_0 = \frac{v_{max}[S]_0}{\varepsilon + [S]_0} = \frac{v_{max}[S]_0}{[S]_0} = v_{max}$$

Alors  $v_{max}$  est la limite horizontale de la courbe représentée figure 2 :  
 $v_{max}$  est voisine de  $3,7 - 3,8 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

À partir des résultats expérimentaux (figure 2), on réalise le tracé de Lineweaver-Burk, courbe représentative de  $\frac{1}{v_0}$  en fonction de  $\frac{1}{[\text{glucose}]_0}$  (**figure 4**). La courbe est ajustée par une fonction de référence affine, le carré du coefficient de corrélation linéaire associé  $r^2$  est 0,9988.

- 12) En déduire une seconde estimation de la valeur de  $v_{max}$ . Commenter ce résultat et discuter de la donnée du carré du coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  pour la validation du modèle de Michaelis-Menten pour cette réaction.



**Figure 4** Tracé de Lineweaver-Burk pour la réaction d'oxydation du glucose

Reprenons :

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

Et prenons l'inverse des membres de gauche et de droite :

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

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

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

Visiblement, l'ordonnée à l'origine de la droite tracée est l'inverse de  $v_{max}$  :

$$\frac{1}{v_{max}} = 0,1863$$

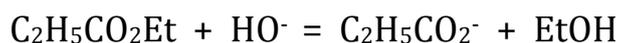
$$v_{max} = 5,37 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

La valeur est assez éloignée de la première proposition, mais le coefficient de régression au carré valide ce modèle linéaire. Nous donnerons plus de poids à cette détermination qu'à la première, qui reposait sur le tracé d'une asymptote encore incertaine.

## ***QUATRIÈME EXERCICE***

### **REACTION DE SAPONIFICATION**

On souhaite déterminer par conductimétrie, l'ordre global de la réaction de saponification du propanoate d'éthyle, ainsi que l'énergie d'activation de la réaction. Cette réaction de saponification a pour équation :



### Étude théorique : résolution de l'équation différentielle

On note :

a la concentration initiale en ester et b la concentration initiale en ion hydroxyde ;

x l'avancement volumique de la réaction :  $x = [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-]$  à la date t ;

$\alpha$  l'ordre partiel en ester et  $\beta$  l'ordre partiel en ion hydroxyde ;

n l'ordre global de la réaction ;

k la constante de vitesse ;

- 1) Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction de la constante de vitesse, des concentrations initiales, de l'avancement volumique et des ordres partiels.

En utilisant les notations du texte, nous aurons donc :

$$v = k. [\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$$

$$v = k. (a - x)^\alpha (b - x)^\beta$$

or :

$$v = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Donc finalement :

$$v = \frac{dx}{dt} = k. (a - x)^\alpha (b - x)^\beta$$

- 2) Établir l'équation différentielle sur x en fonction de k, a, b,  $\alpha$  et  $\beta$ .

C'est ce que nous venons de faire :

$$v = \frac{dx}{dt} = k. (a - x)^\alpha (b - x)^\beta$$

Cette équation se simplifie en supposant que l'ester et l'ion hydroxyde sont introduits en

proportions stœchiométriques.

3) En faisant l'hypothèse d'un ordre global de 2, montrer que la solution de l'équation différentielle conduit au résultat suivant :

$$\frac{x}{a-x} = a.k.t$$

Si  $a = b$  (proportions stœchiométriques) :

$$v = \frac{dx}{dt} = k.(a-x)^\alpha(a-x)^\beta = k.(a-x)^{\alpha+\beta}$$

Comme elle est d'ordre 2 :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

Séparons les variables et intégrons :

$$v = \frac{dx}{(a-x)^2} = k.dt$$

$$\int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k. \int_0^t dt$$

soit :

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k.t$$

Réduisons au même dénominateur :

$$\frac{a}{a(a-x)} - \frac{a-x}{a(a-x)} = k.t$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = k.t$$

Ce qui donne bien aussi :

$$\frac{x}{a-x} = a.k.t$$

Détermination de l'énergie d'activation

On réalise plusieurs manipulations dans les conditions décrites ci-dessus pour quatre températures différentes : 35°C, 40°C et 50°C.

4) Rappeler l'expression de la constante de vitesse  $k$  selon la loi d'Arrhenius.

Loi d'Arrhénius :

$$\frac{d\ln(k)}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

ce qui, intégrée, donne :

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

5) Quelle signification physique peut-on donner à l'énergie d'activation ?

L'énergie d'activation est l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs afin d'être transformés en produits ; elle permet ainsi au système initial de passer le col correspond à l'état de transition (ou complexe activé).

Les valeurs de la constante de vitesse selon la température sont rapportées dans le tableau suivant :

$\theta$ (°C)	35	40	50
$k$ (mol <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup> )	0,188	0,257	0,477

6) Calculer l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction.

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Passons à la forme logarithmique de cette expression :

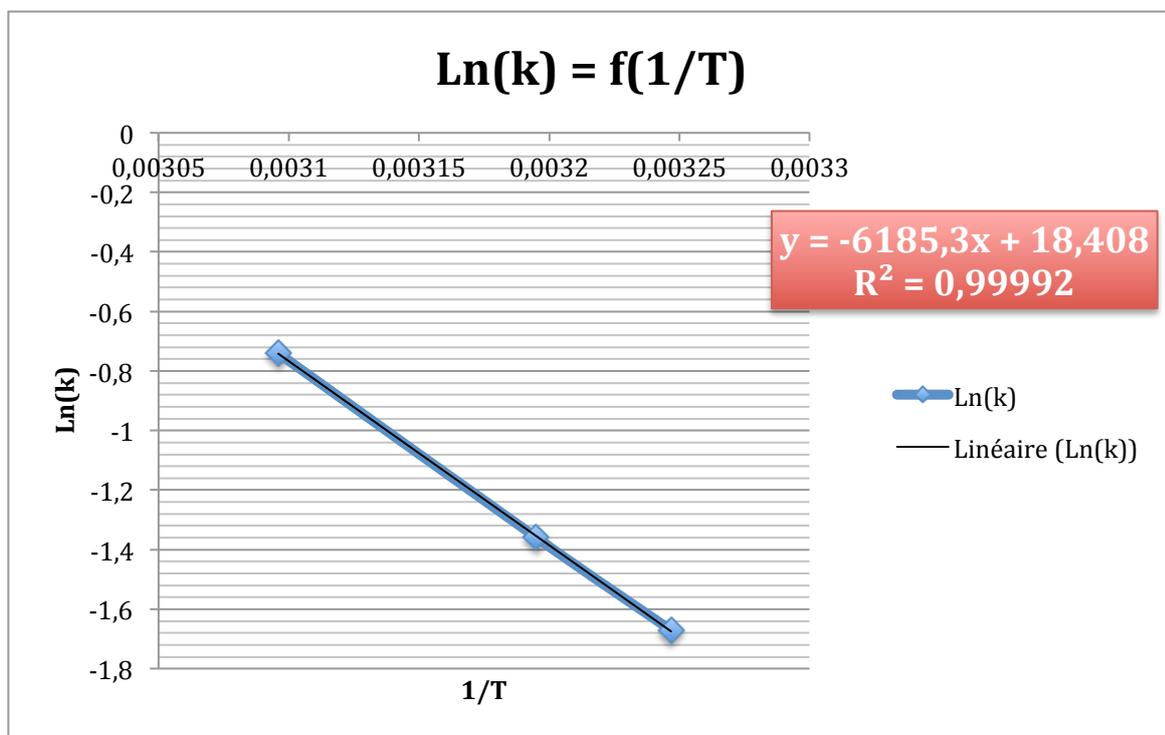
$$\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln(k(T)) = \ln(A) - \frac{1}{RT} \cdot E_a$$

Ainsi, le tracé de  $\ln(k(T))$  en fonction de  $1/T$  conduit à une droite dont le coefficient directeur est égal à  $-\frac{E_a}{R}$

Effectuons ce tracé en même temps que nous rechercherons l'équation de la droite de régression :

$\theta / ^\circ\text{C}$	k	T / K	1/T	Ln(k)
35	0,188	308	0,003246753	-1,6713133
40	0,257	313	0,003194888	-1,3586791
50	0,477	323	0,003095975	-0,7402387



Ainsi la pente est :  $-E_a/R = -6185,3$

On en déduit :

$$E_a = 51,4 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

***Données :***

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{On prendra ici : } T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273$$