

cinétique d'oxydation d'un alcool (agac 10)

B-16 Pour un intermédiaire IR, on suppose $[IR]$ très faible et constant

alors $\frac{d[IR]}{dt} = 0$

AEQS appliquée aux intermédiaires qui se forment difficilement et dont les concentrations restent faibles ($\Rightarrow$ ils ne participent pas)

17. $\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_1[ES] - k_2[ES] \Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1 E_0 [S]}{k_1 + k_2 + k_1 [S]}$
(conservation de matière)

18. $V = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] \Leftrightarrow V = \frac{k_1 k_2 E_0 [S]}{k_1 + k_2 + k_1 [S]}$

19. Pas d'ordre (V met pas de la forme $k[E]^a[S]^b$)

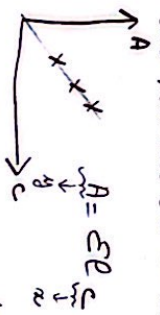
20. Si S en tige excès, au début de la réaction alors $k_1 + k_2 \ll k_1 [S]$ et $V \approx k_2 E_0 = V_{max}$
la réaction est d'ordre zéro, à vitesse constante.

Rem : ça revient à avoir $[ES] = E_0$, $[E] \approx 0$ d'enzyme et substrat, il n'y a pas d'enzyme libre dans le milieu

Si $[S]$ "faible" à la fin de la réaction alors $V \approx \frac{k_1 k_2 E_0}{k_1 + k_2} [S]$ d'ordre 1 par à S

21. Variable si la solution est assez diluée, pour $[A] < 1$ ou 15 . Il faut de plus que l'enzyme soit la seule à absorber à cette longueur d'onde

22. C'est un étalonnage. On prépare des solutions de concentrations connues, on mesure A et on trace



On doit obtenir une pente $k = \epsilon l \Rightarrow$ on en déduit ϵ . Il faut bien plusieurs points, la détermination à partir d'une seule valeur est imprécise.

(1)

23. $-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{k_1 k_2 A} \Leftrightarrow -\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = k_2 \times \frac{1}{A_1} + k_3$

on pose $y = -\frac{1}{A} \frac{dA}{dt}$ et $x = \frac{1}{A}$

On fait une régression linéaire sur $y(x)$ $r = 0,9997 \Rightarrow$ c'est bien une droite

$k_2 =$ pente = $2,9$ ou $2,8$ min
 $k_3 =$ ordonnée à l'origine = $0,507$ min

Δ unité A : sans dimension $[y] =$ tempo

24. Vu les concentrations : $R_u(III)$ en large défaut : normal, c'est le catalyseur

Pour les réactifs : $Fe(III)^{3+}$ en large défaut ($c_0 = 8 \times 10^{-4} mol/L$) $\Rightarrow$ on peut supposer que la concentration des autres réactifs (propanol et OH^-) est constante : $[propanol] = [propanol]_0 = a$
 $[HO^-] = [HO^-]_0 = w$

C'est la méthode d'isolant (d'Ostwald)

25. HEQS (a) $\frac{d[complexe]}{dt} = 0 = k_1 [R_u(III)] [propanol] - k_2 [complexe] - k_3 [complexe]$

(b) $\frac{d[R_u(IV)]}{dt} = 0 = k_2 [complexe] - k_3 [R_u(IV)] [Fe(III)^{3+}]$

(c) $\frac{d[R_u(V)]}{dt} = 0 = k_3 [R_u(IV)] c - k_4 [R_u(V)] c$

la vitesse de disparition de $Fe(III)^{3+}$ s'écrit

$-\frac{dc}{dt} = k_3 [R_u(IV)] c + k_4 [R_u(V)] c$ ($V_3 + V_4$)

à exprimer par la même

On a (a) $\Leftrightarrow [complexe] = \frac{k_1 [R_u(III)] a}{k_2 + k_3}$

pour (b) $\Leftrightarrow [R_u(IV)] = \frac{k_2 [complexe]}{k_3 c} = \frac{k_1 k_2 a [R_u(III)]}{k_3 c (k_2 + k_3)}$

(2)

et (c) $\Rightarrow [R_u(V)] = \frac{k_3 [R_u(V)]}{k_4} = \frac{k_3 k_2 a [R_u(V)]}{k_4 c (k_1 + k_2)}$ (3)

On obtient $-\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_2 a}{k_1 + k_2} [R_u(V)] + \frac{k_1 k_2 a}{k_1 + k_2} [R_u(V)]$

$\Leftrightarrow -\frac{dc}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 a}{k_1 + k_2} [R_u(V)]$

Δ A ce stade, on doit encore exprimer $[R_u(V)]$

Conservation de matière : $E = [\text{acétylène}] + [R_u(V)] + [R_u(V)] + [R_u(V)]$

$\Leftrightarrow E = \frac{k_1 a [R_u(V)]}{k_1 + k_2} + \frac{k_1 k_2 a [R_u(V)]}{k_3 (k_1 + k_2) c} + \frac{k_1 k_2 a [R_u(V)]}{k_4 (k_1 + k_2) c} + [R_u(V)]$
(on suppose k3 3 fois plus grand que k4)

on note $[R_u(V)] = \frac{E (k_1 + k_2)}{k_1 a + \frac{k_1 k_2 a}{k_3 c} + \frac{k_1 k_2 a}{k_4 c} + k_1 + k_2}$

on fin : $-\frac{dc}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 a E}{k_1 a + k_1 + k_2 + \frac{1}{c} (\frac{k_1 k_2 a}{k_3} + \frac{k_1 k_2 a}{k_4})} \times \frac{c}{c}$

donne $-\frac{dc}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 a E c}{k_1 k_2 a (\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4}) + (k_1 a + k_1 + k_2) c}$
qu'on identifie à cqd OUF!

26. si $k_2 \ll k_3$ alors $-\frac{dc}{dt} \approx \frac{k_5 c}{k_2 c} \approx \frac{k_5}{k_2}$ orde 0
 cela correspond au début de la réaction, c grand.

si $k_2 \gg k_3$ alors $-\frac{dc}{dt} \approx \frac{k_5 c}{k_6}$ orde 1, à la fin

27. Beer Lambert : $A = \epsilon l c$ donc $-\frac{dA}{dt} = \epsilon l \times (-\frac{dc}{dt})$
par 22 par 25

$-\frac{dA}{dt} = -\epsilon l \frac{dc}{dt} = \epsilon l \frac{k_5 c}{k_2 + k_3 c} \stackrel{c = \frac{A}{\epsilon l}}{=} \frac{k_5 A}{k_2 + \frac{k_3 A}{\epsilon l}} = \frac{A}{\frac{k_2}{k_5} + \frac{k_3 A}{\epsilon l k_5}}$
 On identifie à l'expression du 22)

d'où $k_4 = \frac{k_5}{k_3} = \frac{1}{\frac{k_3}{k_5} + \frac{1}{k_4}}$

$k_4 = \frac{k_3 + k_4}{2 \epsilon l k_3 k_4}$

$k_3 = \frac{k_2}{\epsilon l k_5} = \frac{k_1 a + k_1 + k_2}{2 \epsilon l k_1 k_2 a E}$

29. On utilise l'hypothèse $k_3 \ll k_4$

alors $k_3 + k_4 \approx k_4$
 et $k_4 \approx \frac{1}{2 \epsilon l k_3}$

d'où $k_3 = 1/2 \epsilon l k_4$
 avec : $k_3 = 4,5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$