

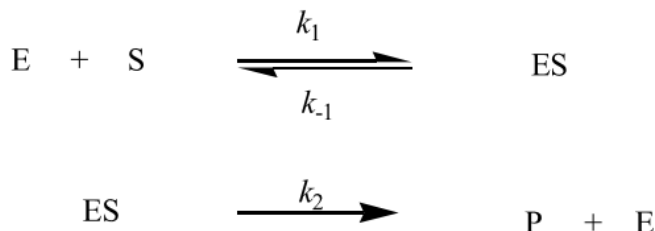
Un extrait Agro 2010

B. Cinétique de l'oxydation d'un alcool

Après une brève approche d'une catalyse enzymatique, on étudie la cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par l'anion hexacyanoferrate (III) en milieu basique en présence d'un catalyseur, le ruthénium (VI).

Catalyse enzymatique

On note E l'enzyme, S le substrat, P le produit et ES le complexe intermédiaire.
Le mécanisme formel de MICHAELIS et MENTEN s'écrit :

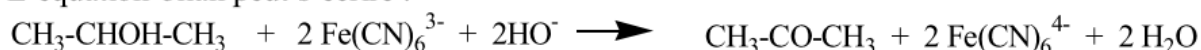


La concentration initiale de l'enzyme, très faible devant celle du substrat, est notée e_0 .

- B.16.** Rappeler en quoi consiste l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Quelles sont ses conditions d'application ?
- B.17.** En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au complexe ES, exprimer sa concentration en fonction des constantes de vitesse k_1 , k_{-1} et k_2 , de la concentration $[S]$ du substrat et de e_0 .
- B.18.** Exprimer la vitesse de formation de P en fonction de la concentration de S, de e_0 et des constantes de vitesse.
- B.19.** Cette réaction admet-elle un ordre ?
- B.20.** Montrer que dans deux cas particuliers la réaction admet un ordre (respectivement zéro et un). Analyser brièvement la signification chimique de ces deux cas particuliers.

Oxydation du propan-2-ol

L'équation-bilan peut s'écrire :



Le catalyseur est RuO_4^{2-} . Par la suite, on ne désignera les composés du ruthénium que par le nombre d'oxydation de ce métal, ainsi Ru (VI) représente RuO_4^{2-} .

On opère à 30 °C. L'évolution de la concentration en anion hexacyanoferrate (III) est suivie par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm, longueur d'onde où seul cet anion absorbe de façon notable.

Les concentrations initiales sont :

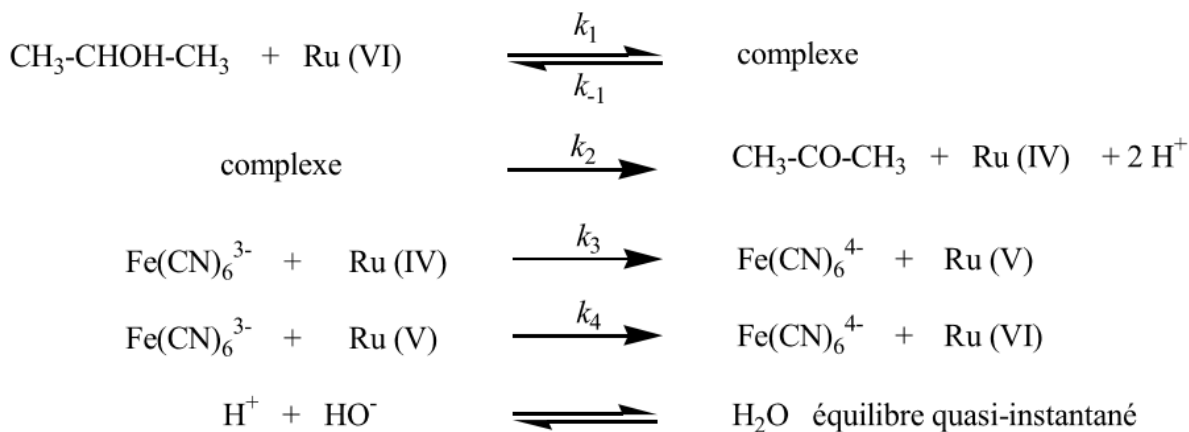
ruthénium (VI) : $e = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

propan-2-ol : $a = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

anion hexacyanoferrate (III) : $c_0 = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

anion hydroxyde : $\omega = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Le mécanisme proposé est le suivant :



Le terme complexe désigne un intermédiaire réactionnel dont on ne s'intéresse pas à la structure dans le cadre de ce problème.

L'expérience montre que $k_4 \gg k_3$

À un instant t , on note c la concentration en anion hexacyanoferrate (III).

La loi de BEER-LAMBERT s'écrit $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$ où A est l'absorbance de la solution contenant l'anion hexacyanoferrate (III).

Dans les conditions de l'expérience, $l = 1 \text{ cm}$ et $\varepsilon = 1000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

B.21. Rappeler les conditions de validité de la loi de BEER-LAMBERT.

B.22. Proposer une méthode expérimentale de détermination du coefficient d'extinction molaire ε .

Expérimentalement, on constate que l'absorbance A vérifie la relation suivante :

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{k_\alpha + k_\beta A}$$

Des résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t/min	0	2	3	4	6	8	10	12
A	0,75	0,57	0,48	0,41	0,28	0,17	0,10	0,05
$-dA/dt$	0,096	0,086	0,080	0,074	0,059	0,043	0,028	0,016

B.23. Déterminer les valeurs des constantes k_α et k_β .

B.24. Dans quelle situation cinétique se place-t-on au regard des concentrations initiales ?

B.25. Montrer que, compte tenu des conditions expérimentales et en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au complexe, à Ru (IV) et à Ru (V), on peut écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_5 c}{k_6 + k_7 c}$$

Exprimer k_5 , k_6 et k_7 en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme et de certaines concentrations initiales.

B.26. Cette loi de vitesse est très proche de celle rencontrée en catalyse enzymatique. Montrer que l'on retrouve deux cas particuliers où la réaction admet un ordre, donner la signification chimique de chacun de ces deux cas particuliers.

B.27. Exprimer k_α en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme, de certaines concentrations initiales et, éventuellement de ε et de l .

B.28. Même question pour k_β .

B.29. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_3 .