

EXERCICE 1 : Etude cinétique d'un indicateur coloré

1- D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution diluée de phénolphtaléine vérifie la relation : $A = \varepsilon \times \ell \times [PPh^{2-}]$

avec : # A l'absorbance de la solution (sans dimension)

ε le coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

ℓ l'épaisseur de la solution traversée (en cm)

$[PPh^{2-}]$ la concentration en quantité de matière en phénolphtaléine (en $mol \cdot L^{-1}$)

Afin de réaliser les mesures avec le maximum de précision, la longueur d'onde choisie est celle que la phénolphtaléine absorbe le plus.

2- La loi de vitesse s'écrit : $v = k [PPh^{2-}]^\alpha [HO^-]^\beta$.

Or, $[PPh^{2-}]_0 = 3,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[HO^-]_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: on constate donc que HO^- est en large excès par rapport à PPh^{2-} .

On est dans le cas d'une dégénérescence de l'ordre par rapport à HO^- et on considèrera donc que : $[HO^-] = \text{Constante} = [HO^-]_0$

La loi de vitesse s'écrit alors : $v = k [PPh^{2-}]^\alpha [HO^-]_0^\beta$ qui se simplifie en :

$$v = k_{app} [PPh^{2-}]^\alpha \quad \text{avec } k_{app} = k [HO^-]_0^\beta$$

3- ♦ Pour $\alpha = 0$, l'expression de la loi de vitesse devient : $v = k_{app} \cdot [PPh^{2-}]^0 = k_{app}$

Par définition de la vitesse : $v = - \frac{d[PPh^{2-}]}{dt}$

Par identification de ces deux expressions : $- \frac{d[PPh^{2-}]}{dt} = k_{app}$

On sépare les variables : $d[PPh^{2-}] = -k_{app} \cdot dt$

On intègre entre l'état initial ($t_0 = 0, [PPh^{2-}]_0$) et un état quelconque ($t, [PPh^{2-}]$) :

$$[PPh^{2-}] - [PPh^{2-}]_0 = -k_{app} \cdot (t - 0)$$

D'après la question 1-, la relation précédente devient alors :

$$\frac{A}{\varepsilon \ell} - \frac{A_0}{\varepsilon \ell} = -k_{app} t \quad \leftrightarrow \quad A = A_0 - k_{app} \varepsilon \ell t \quad \leftrightarrow \quad \boxed{A = A_0 - k'_{app} t \quad \text{avec } k'_{app} = k_{app} \varepsilon \ell}$$

♦ Pour $\alpha = 1$, l'expression de la loi de vitesse devient : $v = k_{app} \cdot [PPh^{2-}]^1 = k_{app} [PPh^{2-}]$

Par définition de la vitesse : $v = - \frac{d[PPh^{2-}]}{dt}$

Par identification de ces deux expressions : $- \frac{d[PPh^{2-}]}{dt} = k_{app} [PPh^{2-}]$

On sépare les variables : $\frac{d[PPh^{2-}]}{[PPh^{2-}]} = -k_{app} \cdot dt$

On intègre entre l'état initial ($t_0 = 0, [PPh^{2-}]_0$) et un état quelconque ($t, [PPh^{2-}]$) :

$$\ln[PPh^{2-}] - \ln[PPh^{2-}]_0 = -k_{app} \cdot (t - 0)$$

D'après la question 1-, la relation précédente devient alors :

$$\ln\left(\frac{A}{\varepsilon \ell}\right) - \ln\left(\frac{A_0}{\varepsilon \ell}\right) = -k_{app} t \quad \leftrightarrow \quad \boxed{\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{app} t}$$

♦ Pour $\alpha = 2$, l'expression de la loi de vitesse devient : $v = k_{app} \cdot [PPh^{2-}]^2$

Par définition de la vitesse : $v = - \frac{d[PPh^{2-}]}{dt}$

Par identification de ces deux expressions : $- \frac{d[PPh^{2-}]}{dt} = k_{app} \cdot [PPh^{2-}]^2$

On sépare les variables : $- \frac{d[PPh^{2-}]}{[PPh^{2-}]^2} = k_{app} \cdot dt$

On intègre entre l'état initial ($t_0 = 0, [PPh^{2-}]_0$) et un état quelconque ($t, [PPh^{2-}]$) :

$$\frac{1}{[PPh^{2-}]} - \frac{1}{[PPh^{2-}]_0} = k_{app} \cdot (t - 0)$$

D'après la question 1-, la relation précédente devient alors :

$$\frac{\varepsilon \ell}{A} - \frac{\varepsilon \ell}{A_0} = k_{app} t \quad \leftrightarrow \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{k_{app}}{\varepsilon \ell} t \quad \leftrightarrow \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} - k''_{app} t \quad \text{avec } k''_{app} = \frac{k_{app}}{\varepsilon \ell}$$

4- Seul le graphique $\ln \left(\frac{A(t)}{A_0} \right) = f(t)$ conduit à une fonction affine modélisable par régression linéaire pour les points expérimentaux. On en déduit donc que $\alpha = 1$.

Le coefficient directeur de la droite de régression linéaire est égal à $- 0,0069 \text{ s}^{-1}$. Or, d'après la question précédente, ce coefficient directeur s'identifie à $-k_{app}$.

On en déduit donc que $k_{app} = 0,0069 \text{ s}^{-1}$.

5- Par définition, le temps de demi-réaction est la durée nécessaire au système physico-chimique pour atteindre la moitié de son avancement final.

Ici, on étudie une réaction équilibrée, mais l'énoncé précise que la durée de l'expérience est suffisamment courte pour négliger la réaction dans le sens indirect. Or, au bout des 300 secondes que dure l'étude, on constate que plus de 80 % de la phénophtaléine (réactif limitant) a déjà été consommé et sa concentration continue à diminuer. On peut donc considérer que l'état final sera caractérisé par la disparition quasi-totale de la phénophtaléine.

De ce fait, on peut ici définir le temps de demi-réaction comme la durée nécessaire au système physico-chimique pour que la concentration de la phénophtaléine (le réactif limitant) soit égale à la

moitié de sa concentration initiale. Par conséquent, à $t_{1/2}$: $[PPh^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[PPh^{2-}]_0}{2}$.

A $t_{1/2}$, la relation « $\ln[PPh^{2-}] - \ln[PPh^{2-}]_0 = -k_{app} \cdot t$ » devient donc :

$$\ln \frac{[PPh^{2-}]_0}{2} - \ln[PPh^{2-}]_0 = -k_{app} \cdot t_{1/2} \quad \leftrightarrow \quad \ln \frac{[PPh^{2-}]_0}{2 [PPh^{2-}]_0} = -k_{app} \cdot t_{1/2} \quad \text{soit } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$$

6- ♦ Valeur de $t_{1/2}$ obtenue à partir de l'expression précédente :

$$\underline{AN} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{0,0069} = \frac{0,69}{0,0069} = \frac{6,9 \cdot 10^{-1}}{6,9 \cdot 10^{-3}} \quad \text{soit } t_{1/2} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ s}$$

♦ Valeur de $t_{1/2}$ obtenue par lecture graphique :

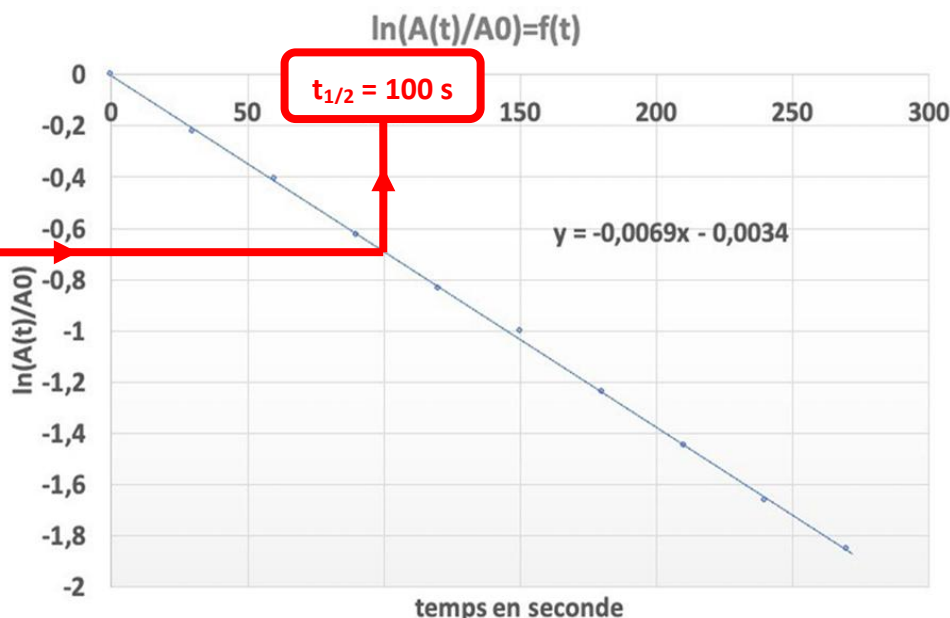
On rappelle qu'à $t_{1/2}$: $[PPh^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[PPh^{2-}]_0}{2}$.

Or, l'absorbance du mélange réactionnel étant proportionnelle à la concentration en phénophtaléine, cela signifie qu'à l'instant de date $t_{1/2}$, l'absorbance du mélange réactionnel sera égale à la

moitié de son absorbance initiale, ce qu'on peut noter : $A_{t_{1/2}} = \frac{A_0}{2}$.

Ainsi, à $t_{1/2}$, la relation $\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{2A_0}\right) = -\ln(2) = -0,69$

On peut donc accéder à la valeur de $t_{1/2}$ en repérant l'abscisse du graphique $\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = f(t)$ pour laquelle $\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -0,69$.



On obtient graphiquement une valeur identique à celle obtenue par le calcul

7- ♦ **Détermination de l'ordre partiel β** : On applique l'expression de k_{app} établie à la question 2- aux deux nouvelles conditions expérimentales étudiées :

$$k_{app1} = k.[HO^-]_1^\beta \text{ et } k_{app2} = k.[HO^-]_2^\beta$$

(avec $k_{app1} = 0,010 \text{ s}^{-1}$ pour $[HO^-]_1 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $k_{app2} = 0,020 \text{ s}^{-1}$ pour $[HO^-]_2 = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$)

On en déduit donc que :

$$\frac{k_{app2}}{k_{app1}} = \frac{k \times [HO^-]_2^\beta}{k \times [HO^-]_1^\beta}$$

C'est à dire :

$$\frac{k_{app2}}{k_{app1}} = \left(\frac{[HO^-]_2}{[HO^-]_1}\right)^\beta \Leftrightarrow \ln\left(\frac{k_{app2}}{k_{app1}}\right) = \beta \times \ln\left(\frac{[HO^-]_2}{[HO^-]_1}\right) \Leftrightarrow \beta = \frac{\ln\left(\frac{k_{app2}}{k_{app1}}\right)}{\ln\left(\frac{[HO^-]_2}{[HO^-]_1}\right)}$$

AN $\rightarrow \beta = \frac{\ln\left(\frac{0,020}{0,010}\right)}{\ln\left(\frac{0,30}{0,15}\right)} = \frac{\ln(2)}{\ln(2)}$ soit $\beta = 1$

♦ **Détermination de la constante de vitesse k** : en tenant compte de la valeur de β précédemment obtenue, les expressions de k_{app1} et de k_{app2} deviennent : $k_{app1} = k.[HO^-]_1$ et $k_{app2} = k.[HO^-]_2$.

On en déduit donc que : $k = \frac{k_{app1}}{[HO^-]_1}$ ou que $k = \frac{k_{app2}}{[HO^-]_2}$.

AN (avec k_{app1} et $[HO^-]_1$) $\rightarrow k = \frac{0,010}{0,15} = \frac{0,002}{0,03} = \frac{2.10^{-3}}{3.10^{-2}}$ soit $k = 6,7.10^{-1} \text{ L.mol}^{-1} . \text{s}^{-1}$

AN (avec k_{app2} et $[HO^-]_2$) $\rightarrow k = \frac{0,020}{0,30} \approx \frac{0,02}{0,3} = \frac{2.10^{-2}}{3.10^{-1}}$ soit $k = 6,7.10^{-1} \text{ L.mol}^{-1} . \text{s}^{-1}$

Les deux résultats sont concordants, on retient $k = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

8- L'expression de la constante de vitesse k est donnée par la **loi d'Arrhenius** :

$$k(T) = B \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec : # B le facteur pré-exponentiel de même unité que k (ici, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) ;
E_a l'énergie d'activation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
R la constante des gaz parfaits (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
T la température (en K) ;

9- En passant la loi d'Arrhenius au logarithme népérien et en supposant l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel constants, on obtient :

$$\ln k(T) = \ln B - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

Si les mesures sont conformes à la loi d'Arrhenius et si on veut que les points s'alignent sur une droite, on peut par exemple tracer le graphique $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Pour cela, les codes à remplir sur le Programme Python sont les suivants :

```
# Ligne (3) : T = np.array([30,35,40,45,50])      (valeurs renseignées en degrés Celsius)
# Ligne (4) : k = np.array([0.095,0.127,0.169,0.221,0.288])
# Ligne (5) : x = 1/(T+273)                       (températures converties en Kelvin)
# Ligne (6) : y = np.log(k)
# Ligne (11) : plt.xlabel('1 / T (en K-1)')
# Ligne (12) : plt.ylabel('ln(k)')
# Ligne (13) : plt.title('Vérification de la loi d'Arrhenius')
```

Remarque : il est indispensable de rentrer les valeurs expérimentales sous forme de tableaux aux lignes (3) et (4) afin de pouvoir ensuite faire des calculs avec ces valeurs aux lignes (5) et (6).

10- En admettant que les mesures sont conformes à la loi d'Arrhenius, la droite de régression linéaire obtenue aura un coefficient directeur qui s'identifiera à $-\frac{E_a}{R}$.

Or, dans la ligne (8) du programme, l'équation de la droite de régression linéaire s'écrit :

$$y_{\text{reg}} = p[0]*x + p[1]$$

On en déduit que **c'est $p[0]$** qui est le coefficient directeur de la droite de régression linéaire et **qui donnera donc accès à l'énergie d'activation de la réaction selon la relation** : $p[0] = -\frac{E_a}{R}$

$$\underline{AN} \rightarrow p[0] \approx -\frac{45.10^3}{8} \quad \text{soit } \underline{p[0] = -5,6.10^3 \text{ K}^{-1}}$$

EXERCICE 2 : Composés organophosphorés

1. Dans le modèle de Michaelis-Menten, on considère que l'étape (i) est un pré-équilibre rapidement établi, et que – par conséquent – l'étape (ii) constitue l'étape cinétiquement déterminante.

2. Par conservation de la quantité de matière de l'enzyme au cours du mécanisme :

$$[E]_0 = [E] + [ECh]$$

3. D'après l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, la vitesse volumique de formation de chaque produit est égale à la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante qui est ici l'étape (ii). On a donc : $v = v_{(ii)}$ (1)

D'après la loi de Van't Hoff, pour cet acte élémentaire (ii) : $v_{(ii)} = k_2[ECh]$ (2)

D'après l'approximation du pré-équilibre-rapide appliqué à l'étape (i), la vitesse de cette étape dans le sens direct est égale à celle de cette même étape dans le sens indirect : $v_1 = v_{-1}$

D'après la loi de Van't Hoff, pour ces actes élémentaires (i) et (-i) :

$$v_1 = k_1[E][ACh] \quad \text{et} \quad v_{-1} = k_{-1}[ECh]$$

Ces trois relations permettent d'écrire : $k_1[E][ACh] = k_{-1}[ECh]$ (3)

D'après la conservation de la quantité d'enzyme écrite à la question 2. : $[E] = [E]_0 - [ECh]$

En introduisant cette expression dans la relation (3) :

$$\begin{aligned} k_1([E]_0 - [ECh])[ACh] &= k_{-1}[ECh] &\Rightarrow & k_1[E]_0[ACh] - k_1[ECh][ACh] = k_{-1}[ECh] \\ &&\Rightarrow & k_1[E]_0[ACh] = (k_1[ACh] + k_{-1})[ECh] \\ &&\Rightarrow & [ECh] = \frac{k_1[E]_0[ACh]}{k_1[ACh] + k_{-1}} \quad (4) \end{aligned}$$

Les formules (1), (2) et (4) permettent d'établir : $v = k_2[ECh] = k_2 \frac{k_1[E]_0[ACh]}{k_1[ACh] + k_{-1}}$

Finalemment : $v = \frac{k_2[E]_0[ACh]}{[ACh] + \frac{k_{-1}}{k_1}}$, formule qui s'identifie bien avec celle de l'énoncé $v = \frac{v_{max}[ACh]}{K_M + [ACh]}$

avec $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}$ et $v_{max} = k_2[E]_0$.

4. • Dans l'état initial, $[ACh] = [ACh]_0$. La loi de vitesse précédemment établie devient alors :

$v_0 = \frac{v_{max}[ACh]_0}{K_M + [ACh]_0}$
--

Les coefficients stœchiométriques des deux produits étant égaux à 1, la vitesse volumique de la réaction est égale à la vitesse de formation des deux produits.

• Lorsque la vitesse initiale est $v_0 = \frac{v_{max}}{2}$, alors $\frac{v_{max}[ACh]_0}{K_M + [ACh]_0} = \frac{v_{max}}{2}$

$$\Rightarrow \frac{[ACh]_0}{K_M + [ACh]_0} = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad 2[ACh]_0 = K_M + [ACh]_0 \quad \Rightarrow \quad [ACh]_0 = K_M$$

5. • Détermination graphique de v_{max} :

La figure 2 présente $v_0 = f([ACh]_0)$.

Or, d'après la formule théorique établie précédemment : $v_0 = \frac{v_{max}[ACh]_0}{K_M + [ACh]_0}$

Lorsque $[ACh]_0 \gg K_M$, $K_M + [ACh]_0 \approx [ACh]_0$ et dans ce cas : $v_0 \approx \frac{v_{max}[ACh]_0}{[ACh]_0} \approx v_{max}$

➔ Graphiquement, v_{max} est donc la valeur de la vitesse initiale limite lue à l'ordonnée de la courbe lorsque $[ACh]_0$ devient très grande. On estime ici : $v_{max} = 125 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

• **Détermination graphique de K_M** :

D'après la question précédente, K_M est la concentration initiale en **ACh** telle que la vitesse initiale soit égale à la moitié de la vitesse maximale.

➔ Graphiquement, on lit donc la valeur de K_M à l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée égale à $\frac{v_{max}}{2} = \frac{125 \cdot 10^6}{2} = 63 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. On estime ici : $K_M = 0,5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$

6. Par identification des expressions de la vitesse volumique initiale, on peut expliciter la vitesse maximale apparente et la constante de Michaelis apparente dans chaque cas :

• Dans le cas de l'inhibiteur compétitif, $v'_{max} = v_{max}$ et $K'_M = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$

• Dans le cas de l'inhibiteur incompétitif, $v'_{max} = \frac{v_{max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$ et $K'_M = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$

7. D'après la formule théorique de la vitesse initiale : $v_0 = \frac{v'_{max}[ACh]_0}{K'_M + [ACh]_0}$, on peut écrire :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K'_M + [ACh]_0}{v'_{max}[ACh]_0} \Rightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{K'_M}{v'_{max}[ACh]_0} + \frac{[ACh]_0}{v'_{max}[ACh]_0} \Rightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{K'_M}{v'_{max}[ACh]_0} + \frac{1}{v'_{max}}$$

Si le modèle est adapté, la courbe $\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[ACh]_0}\right)$ est une droite de coefficient directeur

$$a_{théo} = \frac{K'_M}{v'_{max}} \text{ et d'ordonnée à l'origine } b_{théo} = \frac{1}{v'_{max}}$$

Par identification avec l'équation de la droite modèle donnée sur la figure 3 :

$$K'_M = 14,1 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \quad \text{et} \quad v'_{max} = 1,41 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

8. $[I]_0 > 0$ et $K_I > 0$ Par conséquent, $\frac{[I]_0}{K_I} > 0$ et $\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) > 1$

• D'après les formules littérales établies à la question 6. :

Dans le cas de l'inhibiteur compétitif : $v'_{max} = v_{max}$ et $\frac{K'_M}{K_M} = 1 + \frac{[I]_0}{K_I} > 1$, donc $K'_M > K_M$

Dans le cas de l'inhibiteur incompétitif : $\frac{v'_{max}}{v_{max}} = \frac{1}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} < 1$, donc $v'_{max} < v_{max}$

$$\text{Et } \frac{K'_M}{K_M} = \frac{1}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} < 1, \text{ donc } K'_M < K_M$$

• D'après les déterminations graphiques des questions 5. et 7. : $v'_{max} = v_{max}$ et $K'_M > K_M$

• **Conclusion** : Le chlorpyrifos semble se comporter comme un **inhibiteur compétitif**.