

Cinétique 2

SESSION 2015-2016 (4 h)

Le sujet est composé de plusieurs parties et sous-parties largement indépendantes. Si vous estimez déjà avoir répondu à une question dans une autre partie, n'hésitez pas à ne pas y répondre de nouveau.

Toutes les réponses devront être justifiées et les résultats mis en valeur.

Table des matières

A. Approche mécanistique d'une réaction hétérogène catalysée	2
A.I. Isothermes de Langmuir	3
A.I.1. Adsorption simple	3
A.I.2. Adsorption avec dissociation	4
A.II. Lois de vitesse pour différentes étapes limitantes	5
A.II.1. Limitation par l'adsorption du dioxygène	5
A.II.2. Limitation par l'adsorption du dioxyde de soufre	8
A.II.3. Limitation par la désorption du trioxyde de soufre	10
A.III. Étude expérimentale	10
B. Éléments d'optimisation de divers réacteurs	13
B.I. Réacteur piston	13
B.II. Maintient de la température dans un réacteur piston	15
B.III. Réacteur continu parfaitement agité (R.P.A.C.)	20
B.IV. Stabilité d'un réacteur en fonctionnement adiabatique	21
C. Saut de température	26
C.I. Théorie pour un équilibre simple	27
C.II. Application à la détermination de la constante de vitesse entre Ca^{2+} et deux indicateurs à calcium : fura-2 et azo-1	29
C.II.1. Conditions stœchiométriques	29
C.II.2. Dégénérescence d'ordre	30
C.III. Théorie pour une réaction en deux étapes	32
C.IV. Application à la détermination de constante cinétiques pour la coordination de dérivés du camphre sur un cytochrome P450	34
D. Étude cinétique de l'oxydation de l'éthanol catalysée par les enzymes P450	36
D.I. Catalyse enzymatique : modèle de Michaëlis	37
D.II. Effet cinétique isotopique	39
D.III. Phase rapide de la cinétique	42
D.IV. Conclusion	46

A. Approche mécanistique d'une réaction hétérogène catalysée

On cherche ici à modéliser la formation du trioxyde de soufre à partir de dioxygène et de dioxyde de soufre sur un catalyseur solide à base de pentaoxyde de vanadium. Cette étape est une des étapes clés pour la formation de l'acide sulfurique, produit dont la production annuelle mondiale est de l'ordre de 230 millions de tonnes.

Pour cela, différents modèles de Hougen-Watson vont être utilisés.

A.1. Donner les 7 grandes étapes physico-chimiques qui peuvent avoir lieu lors d'une réaction catalysée par un support solide.

Solution: Il doit y avoir :

1. Diffusion des réactifs vers le catalyseur ;
2. Adsorption sur le catalyseur des réactifs ;
3. Migration des réactifs sur la surface du catalyseur ;
4. Réaction ;
5. Migration des produits sur la surface du catalyseur ;
6. Désorption sur le catalyseur des produits ;
7. Diffusion des produits loin du catalyseur ;

Comme la réactivité est contrôlée par le nombre de molécules adsorbées, il est important de connaître la fraction de sites occupés par une espèce adsorbée.

A.I. Isothermes de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- Une molécule s'adsorbe sur un site. Si une molécule frappe un site libre, elle s'adsorbe (aucune énergie d'activation ne limite l'adsorption). Si une molécule frappe un site déjà occupé, elle rebondit de façon élastique et retourne dans le gaz sans perte d'énergie.
- Une molécule adsorbée est désorbée dès que les vibrations de réseau du solide lui fournissent une énergie égale à la chaleur d'adsorption.
- À l'équilibre, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de désorption.
- L'adsorption ne se produit que sur des sites à la surface du solide et, comme le nombre de sites est défini, elle est limitée à une seule couche.
- La surface est idéalement homogène et tous les sites sont donc équivalents.
- Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.

Le nombre total de site est noté N . La proportion de sites occupés est notée θ , $\theta = \frac{N_{\text{ads}}}{N}$ avec N_{ads} le nombre de molécules adsorbées. On note les sites en surface \square et l'indice ads pour la molécule adsorbée en surface.

Dans toute la suite, si les nombres stœchiométriques sont entiers et les plus petits possible alors pour les espèces adsorbées, les taux d'occupation θ_i remplacent les concentrations dans l'expression des lois de vitesse. De même, la pression partielle plutôt que la concentration sera utilisée pour les espèces en phase gaz.

A.I.1. Adsorption simple

La réaction d'adsorption peut se noter :



A.2. Donner une relation simple entre θ_A et θ_{\square} .

Solution: Les sites sont soit occupés, soit vacants :

$$\theta_A + \theta_{\square} = 1 \quad (2)$$

A.3. En déduire l'expression de $\theta_A = \theta$ à l'équilibre en fonction de $K = k/k'$.

Solution: La vitesse d'adsorption est égale à :

$$v_{\text{ads}} = k(1 - \theta)P_A \quad (3)$$

la vitesse de désorption est égale à :

$$v_{\text{des}} = k'\theta \quad (4)$$

À l'équilibre il y a égalité des vitesses d'adsorption et de désorption :

$$k(1 - \theta)P_A = k'\theta \quad (5)$$

$$\theta(k' + kP_A) = kP_A \quad (6)$$

$$\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A} \quad (7)$$

$$(8)$$

A.I.2. Adsorption avec dissociation

Lorsque l'espèce se dissocie à la surface (dioxygène ou dihydrogène par exemple), il faut alors deux sites vacants adjacents.



A.4. À l'équilibre, donner l'expression de $\theta = \theta_{A_{\text{ads}}}$ en fonction de $K = k/k'$.

Solution: On effectue le même raisonnement que précédemment :

$$v_{\text{ads}} = kP_{A_2}(1 - \theta)^2 \quad (10)$$

$$v_{\text{des}} = k'\theta^2 \quad (11)$$

$$kP_{A_2}(1 - \theta)^2 = k'\theta^2 \quad \text{à l'équilibre} \quad (12)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{kP_A}{k'}} \quad (13)$$

$$\Leftrightarrow \theta = \frac{\sqrt{KP_A}}{1 + \sqrt{KP_A}} \quad (14)$$

A.II. Lois de vitesse pour différentes étapes limitantes

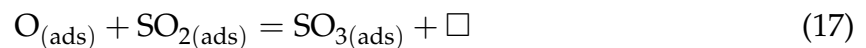
G. P. Mathur et G. Thodos ont proposé comme premier modèle le mécanisme suivant :

1. chemisorption du dioxyde de soufre ;
2. dissociation et adsorption du dioxygène sur la surface ;
3. réaction de formation du trioxyde de soufre sur la surface ;
4. désorption du trioxyde de soufre.

Pour chaque étape d'adsorption, k_i est la constante cinétique pour l'adsorption de chaque espèce i , k'_i celle pour la désorption et la pseudo-constante d'équilibre est notée $K_i = k_i/k'_i$. De même, k_3 et k'_3 sont les constantes de vitesse dans le sens direct et indirect respectivement pour l'étape 3 (avec $K_3 = k_3/k'_3$)

A.5. Écrire l'équation bilan associée à chaque étape du mécanisme. On fera attention à conserver le nombre de site de surface constant en particulier pour la troisième étape.

Solution:



A.II.1. Limitation par l'adsorption du dioxygène

Dans cette partie, l'étape cinétiquement déterminante est l'adsorption du dioxygène.

A.6. Donner l'expression de la vitesse de réaction globale en fonction de k_{O_2} , k'_{O_2} , θ_{O} , θ_{\square} et P_{O_2} .

Solution: La vitesse de la réaction correspond à celle de la deuxième étape :

$$v_1 = k_2 P_{\text{O}_2} \theta_{\square}^2 - k'_{\text{O}_2} \theta_{\text{O}}^2 \quad (19)$$

A.7. Donner une relation entre θ_{SO_2} et θ_{\square} en fonction des grandeurs associées au premier équilibre.

Solution:

Le premier équilibre est plus rapide que l'étape limitante, il est donc atteint et cela donne :

$$k_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} \theta_{\square} = k'_{\text{SO}_2} \theta_{\text{SO}_2} \quad (20)$$

$$\theta_{\text{SO}_2} = K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} \theta_{\square} \quad (21)$$

A.8. De même, donner une relation entre θ_{\square} et θ_{SO_3} .

Solution: L'équilibre est atteint pour la désorption du trioxyde de soufre donc :

$$k_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} \theta_{\square} = k'_{\text{SO}_3} \theta_{\text{SO}_3} \quad (22)$$

$$\theta_{\text{SO}_3} = K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} \theta_{\square} \quad (23)$$

A.9. Donner l'expression de θ_{O} en fonction de θ_{\square} , θ_{SO_3} , θ_{SO_2} et K_3 .

Solution:

$$k_3 \theta_{\text{O}} \theta_{\text{SO}_2} = k'_3 \theta_{\text{SO}_3} \theta_{\square} \quad (24)$$

$$\theta_{\text{O}} = \frac{\theta_{\text{SO}_3} \theta_{\square}}{K_3 \theta_{\text{SO}_2}} \quad (25)$$

A.10. À l'aide des questions précédentes, donner ensuite l'expression de θ_{O} en fonction des différentes grandeurs cinétiques, pressions partielles et θ_{\square} uniquement.

Solution: Il suffit de remplacer $\theta_{\text{SO}_2,3}$ par leurs expressions trouvées ci-dessus :

$$\theta_{\text{O}} = \frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} \theta_{\square} \theta_{\square}}{K_3 K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} \theta_{\square}} \quad (26)$$

$$= \frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{K_3 K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}} \theta_{\square} \quad (27)$$

A.11. Donner une relation simple entre θ_{\square} , θ_{SO_2} , θ_{SO_3} , θ_{O} .

Solution:

L'ensemble des probabilités d'occupation des sites doit être égale à 1 :

$$\theta_{\square} + \theta_{\text{SO}_2} + \theta_{\text{SO}_3} + \theta_{\text{O}} = 1 \quad (28)$$

A.12. En déduire l'expression de θ_{\square} .

Solution: Il suffit de ré-exprimer toutes les occupations en fonction de θ_{\square} :

$$\theta_{\square} \left(1 + K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} + K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} + \frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{K_3 K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}} \right) = 1 \quad (29)$$

$$\theta_{\square} = \frac{1}{1 + K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} + K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} + \frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{K_3 K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}}} \quad (30)$$

A.13. En déduire que la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v_1 = \frac{k_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} - k'_{\text{O}_2} \left(\frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{K_3 K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}} \right)^2}{\left(1 + K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} + K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} + \frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{K_3 K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}} \right)^2} \quad (31)$$

Solution: Il suffit d'injecter l'expression de θ_{\square} (qu. A.12) et θ_{O} (qu. A.10) dans l'expression de la vitesse de réaction (qu. A.6).

A.14. Donner l'expression de la vitesse **initiale** $v_{1,0}$ en fonction de la pression totale P_{tot} lorsqu'on travaille avec des pressions partielles en dioxygène et dioxyde de soufre égales.

Solution: Il n'y a pas de trioxyde de soufre initialement, donc :

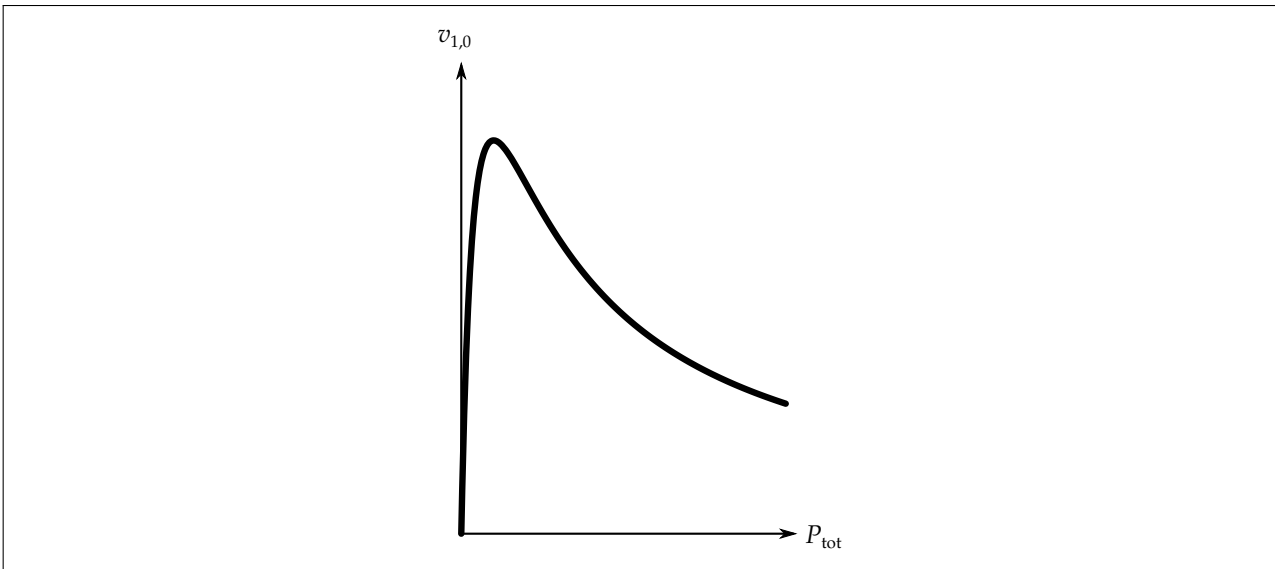
$$v_{1,0} = \frac{k_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2})^2} \quad (32)$$

$$v_{1,0} = \frac{k_{\text{O}_2} \frac{P_{\text{tot}}}{2}}{\left(1 + K_{\text{SO}_2} \frac{P_{\text{tot}}}{2} \right)^2} \quad (33)$$

$$(34)$$

A.15. Commenter l'allure de la courbe de la vitesse initiale en fonction de la pression totale. (comportement asymptotique à haute et basse pression, possibilité d'avoir un maximum)

Solution: La vitesse initiale doit atteindre une valeur maximale avec une allure en cloche proche de ce maximum. (elle tend vers 0 pour $P = 0$ et $P \rightarrow \infty$)



A.II.2. Limitation par l'adsorption du dioxyde de soufre

Dans cette partie, l'étape cinétiquement déterminante est l'adsorption du dioxyde de soufre.

A.16. Donner la vitesse de réaction en fonction de P_{SO_2} , θ_{SO_2} , θ_{\square} , k_{SO_2} , k'_{SO_2} .

Solution:

$$v_2 = k_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} \theta_{\square} - k'_{\text{SO}_2} \theta_{\text{SO}_2} \quad (35)$$

A.17. Donner la nouvelle expression de θ_{O} en fonction de P_{O_2} , k_{O_2} , k'_{O_2} et θ_{\square}

Solution:

$$k_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} \theta_{\square}^2 = k'_{\text{O}_2} \theta_{\text{O}}^2 \quad (36)$$

$$\theta_{\text{O}} = \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} \theta_{\square}} \quad (37)$$

A.18. Donner l'expression de θ_{SO_2} en fonction de θ_{\square} , θ_{SO_3} , θ_{O} et K_3 .

Solution:

$$k_3 \theta_{\text{O}} \theta_{\text{SO}_2} = k'_3 \theta_{\text{SO}_3} \theta_{\square} \quad (38)$$

$$\theta_{\text{SO}_2} = \frac{\theta_{\square} \theta_{\text{SO}_3}}{K_3 \theta_{\text{O}}} \quad (39)$$

Un raisonnement analogue à celui mené précédemment permet d'obtenir l'expression de θ puis de la vitesse de réaction :

$$v_2 = \frac{k_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} - k'_{\text{SO}_2} \frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{\sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} K_3}}}{1 + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} + K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3} + \frac{K_{\text{SO}_3} P_{\text{SO}_3}}{\sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} K_3}}} \quad (40)$$

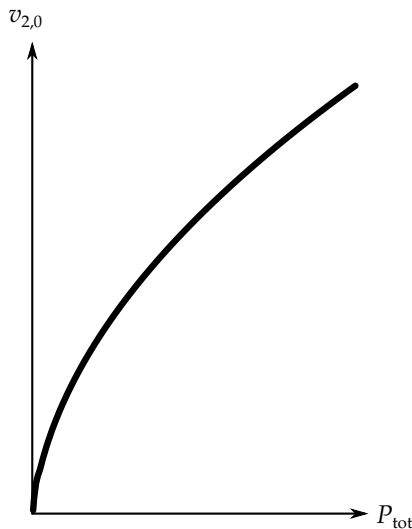
A.19. En déduire l'expression de la vitesse initiale $v_{2,0}$ en fonction de la pression totale P_{tot} pour un mélange équimolaire dioxygène/dioxyde de soufre.

Solution: Initialement, $P_{\text{SO}_3} = 0$ donc :

$$v_{2,0} = \frac{k_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}}{1 + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}} = \frac{1}{2} \frac{k_{\text{SO}_2} P_{\text{tot}}}{1 + \sqrt{K_{\text{O}_2} \frac{P_{\text{tot}}}{2}}} \quad (41)$$

A.20. Décrire qualitativement l'allure de la courbe de $v_{2,0}$ en fonction de P_{tot} . (Comportement asymptotique à haute et basse pression, possibilité d'avoir un maximum)

Solution: La vitesse tend vers 0 pour $P_{\text{tot}} = 0$ et tend vers plus l'infini pour $P_{\text{tot}} \rightarrow \infty$ sans avoir de maximum.



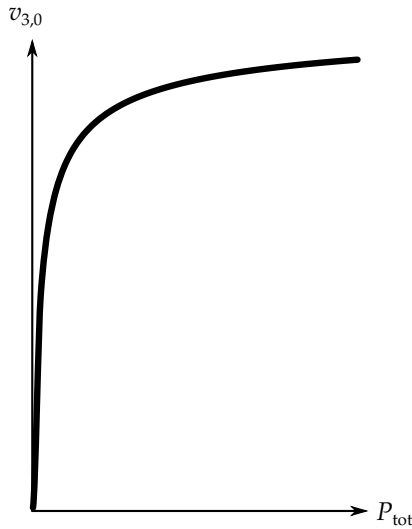
A.II.3. Limitation par la désorption du trioxyde de soufre

Si l'étape limitante est la désorption du trioxyde de soufre, alors l'expression de la vitesse de réaction initiale (toujours pour un mélange équimolaire dioxygène/dioxyde de soufre) a l'expression suivante :

$$v_{3,0} = \frac{k'_{\text{SO}_3} K_3 K_{\text{SO}_2} \sqrt{K_{\text{O}_2}} P_{\text{tot}}^{3/2}}{1 + \sqrt{K_{\text{O}_2}} \frac{P_{\text{tot}}}{2} + K_{\text{SO}_2} \frac{P_{\text{tot}}}{2} + K_3 K_{\text{SO}_2} \sqrt{K_{\text{O}_2}} \left(\frac{P_{\text{tot}}}{2}\right)^{3/2}} \quad (42)$$

A.21. Décrire qualitativement l'allure de la courbe de $v_{3,0}$ en fonction de P_{tot} . (Comportement asymptotique à haute et basse pression, possibilité d'avoir un maximum)

Solution: La vitesse part de 0 pour $P_{\text{tot}} = 0$ pour arriver sur un plateau quand $P_{\text{tot}} \rightarrow \infty$.



A.III. Étude expérimentale

G. P. Mathur et G. Thodos ont mené l'étude expérimentale de la vitesse initiale en fonction de la pression totale (notée π dans leur article). Leurs résultats pour différentes températures sont donnés figure 1.

On supposera par la suite que l'étude est suffisamment étendue en pression pour faire apparaître un maximum ou une valeur asymptotique.

A.22. Proposer le/les mécanismes les plus probables pour chaque température.

Solution: Pour les deux premières températures, il y a apparition d'un maximum. Le premier mécanisme est donc le plus probable (limitation par l'oxygène).

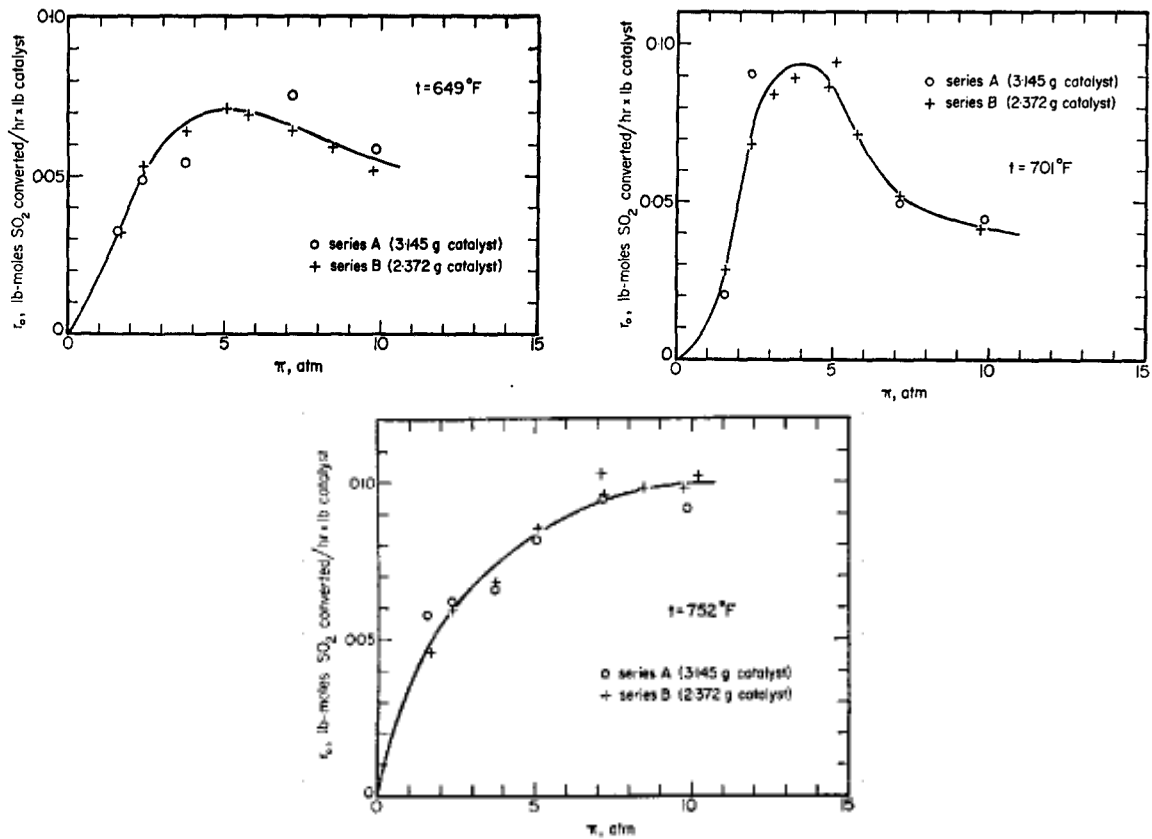


Figure 1 – Vitesse initiale en fonction de la pression totale pour un mélange stœchimétrique dioxygène/dioxyde de soufre. Les mesures ont été menées à trois températures différentes (649 °F en haut à gauche, 701 °F en haut à droite et 752 °F en bas au centre). Les auteurs n'observent pas de valeur limite pour la courbe à 752 °F.

Pour la température la plus élevée, il n'y a pas de maximum. Le deuxième mécanisme est alors le plus probable (limitation par le dioxyde de soufre).

En réalité, de nombreux autres mécanismes sont possibles (type Elley-Rideal, simple ou double sites d'adsorption – chacun avec différentes étapes limitantes). C'est la qualité des régressions non linéaires qui permet de distinguer le mécanisme le plus probable.

B. Éléments d'optimisation de divers réacteurs

On prendra pour notation :

- r_A : vitesse de disparition du réactif A ;
- F_i : le débit molaire de l'espèce i ;
- $X = \frac{C_0 - C}{C_0}$: le taux de conversion de A ;
- Q : le débit volumique.

Dans toute cette partie, quel que soit le réacteur considéré, le débit volumique en entrée est égal au débit volumique de sortie : $Q_e = Q_s$.

B.I. Réacteur piston

On s'intéresse à un réacteur piston idéal en régime stationnaire pour lequel la constitution et les grandeurs physiques sont homogènes pour une section de volume infinitésimal. La section du réacteur est constante et notée S et la longueur est notée L .

Le schéma du réacteur est donné figure 2.

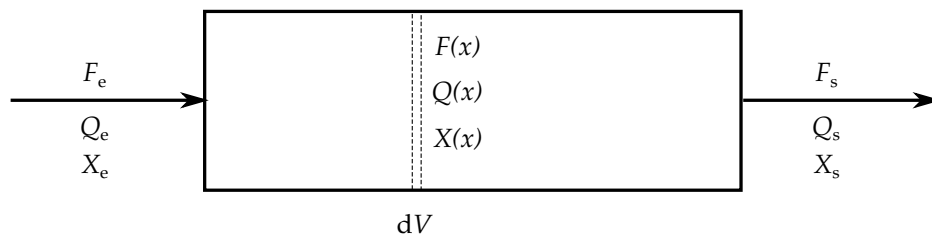


Figure 2 – Schéma d'un réacteur piston.

B.1. Donner le lien entre débit volumique et débit molaire.

Solution:

$$F_i = QC_i \quad (43)$$

B.2. Donner la définition du temps de passage, quelle est sa signification physique ?

Solution:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (44)$$

C'est le temps moyen que passe une particule dans le réacteur.

B.3. À l'aide d'un bilan de matière sur un volume dV fixe, établir le lien entre dF_A , dV et r_A la vitesse de disparition de A.

Solution: Le système est en régime permanent, il n'y a donc pas d'évolution temporelle. Ce qui rentre en x correspond à ce qui sort en $x + dx$ plus ce qui a réagi.

$$F(x) = F(x + dx) + r_A(x)dV \quad (45)$$

On en déduit :

$$r_A(x) = -\frac{dF(x)}{dV} \quad (46)$$

B.4. Ré-exprimer la vitesse de réaction en fonction de $Q(x)$, C_0 , $X_A(x)$ et dV .

Solution:

$$F(x) = Q(x)C_A(x) \quad (47)$$

et

$$C_A(x) = C_0(1 - X(x)) \quad (48)$$

On en déduit :

$$r_A(x) = C_0 \frac{d(Q(x)X_A(x))}{dV} \quad (49)$$

B.5. Quel est le temps de séjour dans l'élément de volume dV ? En déduire le temps de séjour dans le réacteur piston.

Solution:

$$dt_s = \frac{dV}{Q(x)} \quad (50)$$

Le temps de séjour total est donc égal à :

$$t_s = \int_{x=0}^L \frac{dV}{Q(x)} \quad (51)$$

B.6. Le temps de séjour dépend-il du réactif considéré? Justifier.

Solution: Le temps de séjour est indépendant du réactif considéré, en effet, pour un réacteur piston idéal, chaque particule de fluide passe le même temps dans le réacteur.

B.7. Dans le cas le plus général, y-a-t-il un lien entre le temps de séjour et le temps de passage pour un réacteur piston ?

Solution: Non. Il n'y a égalité que si le débit volumique est constant.

B.II. Maintient de la température dans un réacteur piston

On cherche maintenant à maintenir constante la température du réacteur piston afin de fonctionner de manière isotherme. La réaction étudiée est irréversible et suit une cinétique d'ordre 2 par rapport à A :



En entrée :

- $C_0 = 2500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- $Q = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$
- Le diamètre du réacteur vaut : $D = 0,025 \text{ m}$
- la constante de vitesse vaut : $k(150 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Pour cette réaction : $\Delta_r H_{\text{e}}^\circ = -165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\eta = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ pour l'eau.
- $\lambda_{\text{eau}} = 0,65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

B.8. Pour la viabilité du procédé industriel, le taux de conversion doit être d'au moins 95 %. Quelle doit être la longueur minimale du réacteur ? Justifier les hypothèses faites si nécessaire.

On pourra s'aider des résultats des questions B.2 et B.4.

Solution: Ici, le débit volumique est constant dans le réacteur : les volumes molaires des liquides sont proches et la réaction a une stœchiométrie 1 :1.

$$\tau = t_s = \int \frac{dV}{Q} = \frac{V}{Q} = \frac{AL}{Q} \quad (53)$$

$$= \int \frac{QC_0 dX}{r(X)} \times \frac{1}{Q} = C_0 \int_{\alpha=0}^{\alpha=0,95} \frac{1}{kC_0^2(1-X)^2} dX = \frac{1}{C_0 k} \left(\frac{1}{1-0,95} - 1 \right) \quad (54)$$

où $r(X)$ est la vitesse de réaction et A est l'aire de la base du réacteur. On a utilisé l'équation (49) pour exprimer dV .

On en déduit :

$$L = \frac{Q\tau}{A} = \frac{Q}{\pi \frac{D^2}{4}} \frac{1}{C_0 k} \left(\frac{1}{1-0,95} - 1 \right) \quad (55)$$

$$= \frac{1,0/3600}{\pi \times 0,025^2/4} \times \frac{1}{1,40 \cdot 10^{-4} \times 2500} \left(\frac{1}{0,05} - 1 \right) = 30,7 \text{ m} \quad (56)$$

B.9. Pour fonctionner de manière isotherme, quelle est la quantité de chaleur à apporter ou retirer par unité de temps ? Préciser les hypothèses faites lors de ce bilan.

Solution: La réaction est seule source de chaleur (on néglige la variation d'énergie cinétique et potentielle ainsi que le travail des forces de viscosité, le réacteur fonctionne également en régime permanent).

Pour fonctionner de manière isotherme, il faut que :

$$\Theta + C_0 Q X \Delta_r H^\circ = 0 \quad (57)$$

$$\Theta = -C_0 Q X \Delta_r H^\circ = -2500 \times \frac{1,0}{3600} \times 0,95 \times -165 \cdot 10^3 \quad (58)$$

$$\Theta = 108,9 \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1} = 6,53 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1} = 392 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1} \quad (59)$$

Il faut refroidir le réacteur car la réaction est exothermique.

Le système d'échange de chaleur est découpé en quatre tronçons de longueur identique.

B.10. Calculer l'échange thermique Θ_i que doit assurer chaque tronçon pour que le réacteur piston fonctionne de manière isotherme.

Solution: Pour cela, il faut calculer l'avancement atteint dans chaque quart du réacteur. On utilise la même démarche que celle utilisée pour déterminer la longueur du réacteur en ayant pour inconnue l'avancement. On note X_i le taux de conversion dans le i^{e} quart du réacteur. On a déjà les deux valeurs extrême : $X_0 = 0$, $X_4 = 0,95$.

On a :

$$\tau_i = \frac{i}{4} \times \frac{AL}{Q} = \frac{1}{C_0 k} \left(\frac{1}{1 - X_i} - 1 \right) \quad i = 0, \dots, 4 \quad (60)$$

On en déduit :

$$X_i = 1 - \frac{1}{1 + \frac{i}{4} \times \frac{AL C_0 k}{Q}} \quad (61)$$

i	X_i	$X_i/X_4(\%)$	$\Theta_i \text{ (kJ} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$\Theta_i/\Theta \text{ (%)}$
0	0	0		
1	0,826	86,9	94,6	86,9
2	0,905	95,2	9,0	8,3
3	0,934	98,4	3,3	3,0
4	0,950	100	1,8	1,6

La chaleur qui doit être échangée dans chaque tronçon doit satisfaire :

$$\Theta_i + C_0 Q (X_{i+1} - X_i) \Delta_r H^\circ = 0 \quad (62)$$

B.11. Calculer le ratio Θ_i/Θ et commenter.

Solution: Les résultats sont donnés ci-dessus. L'essentiel du transfert thermique doit avoir lieu dans le premier tronçon du réacteur.

Il est possible de quantifier l'échange thermique d'un fluide au niveau d'une surface dans un régime turbulent. Le coefficient de transfert de chaleur est égal à

$$c = \frac{\text{Nu} \times \lambda_{\text{eau}}}{D} \quad (63)$$

où Nu est le nombre de Nusselt, λ_{eau} la conductivité thermique de l'eau et D le diamètre.

Le nombre de Nusselt est un nombre sans dimension qui permet de quantifier l'importance relative des transferts thermiques conductifs et convectifs. Pour l'eau aux températures proches de l'ambiante, il vaut :

$$\text{Nu} = 0,0412 \times \text{Re}^{0,8} \quad (64)$$

où Re est le nombre de Reynolds.

B.12. Calculer le nombre de Reynolds pour l'écoulement. Commenter sa valeur et dire si cela est compatible avec le modèle du réacteur piston. *La dimension caractéristique de l'écoulement est le diamètre du réacteur.*

Solution:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{\rho Q D}{A \eta} = \frac{1000 \times 1 \times 0,025}{3600 \times \pi \times 0,025^2 / 4 \times 1,00 \cdot 10^{-3}} = 14,1 \cdot 10^3 \quad (65)$$

Le nombre de Reynolds est très élevé, ce qui correspond à un écoulement turbulent nécessaire pour avoir un écoulement homogène au sein d'une tranche de fluide.

B.13. Calculer le coefficient de transfert de chaleur c – défini équation (63)). (Donner le résultat en $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Solution:

$$\text{Nu} = 0,0412 \times (14,1 \cdot 10^3)^{0,8} = 86,0 \quad (66)$$

$$c = \frac{\text{Nu} \times \lambda_{\text{eau}}}{D} = \frac{86,0 \times 0,65}{0,025} = 2,24 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (67)$$

Le fluide caloporteur utilisé pour effectuer le refroidissement a une capacité calorifique massique moyenne de $c_p = 4,20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Il est porté à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en entrée du réacteur. L'écoulement étant fait de manière co-courante, l'échange thermique par unité de temps vaut :

$$\dot{\Xi} = c \times S \times \Delta T_{lm} \quad (68)$$

où S est la surface d'échange, c le coefficient d'échange thermique calculé précédemment et T_{lm} la moyenne logarithmique des écarts de température :

$$T_{lm} = \frac{\Delta T_e - \Delta T_f}{\ln \left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_f} \right)} \quad (69)$$

où $\Delta T_e = T_{\text{réacteur}} - T_e$ et $\Delta T_f = T_{\text{réacteur}} - T_f$ sont les écarts de température entre le réacteur et le fluide caloporteur en entrée (sortie) du réacteur respectivement.

B.14. Calculer ΔT_{lm} pour assurer un fonctionnement isotherme du premier quart du réacteur.

Solution: Il faut appliquer la formule :

$$T_{lm} = \frac{\Theta_1}{cS} = \frac{\Theta_1}{c \times \pi \times D \times L/4} = \frac{94,6}{2,24 \times \pi \times 0,025 \times 30,7 \times 0,25} = 70,1 \text{ K} \quad (70)$$

Une résolution numérique donne $T_f = 95 \text{ }^\circ\text{C}$.

B.15. En déduire le débit massique \dot{M} nécessaire pour assurer le fonctionnement isotherme. Commenter.

Solution: L'échange thermique au niveau de la paroi est responsable de l'élévation de température du fluide caloporteur :

$$\dot{\Xi} = \Theta_1 = \dot{M} c_p (T_f - T_e) \quad (71)$$

$$\dot{M} = \frac{\Theta_1}{c_p (T_f - T_e)} = \frac{94,6 \cdot 10^3}{4,20 (95 - 60)} = 2,70 \cdot 10^3 = 644 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \quad (72)$$

En supposant que tous les liquides ont une masse volumique proche de celle de l'eau, le débit horaire de liquide caloporteur est de :

$$Q' = \frac{\dot{M}}{\rho} = \frac{644}{1000} \times 3600 = 2320 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \quad (73)$$

Soit plus de 2000 fois plus que le débit volumique du réactif ! Le refroidissement engendre donc des coûts de pompage non négligeable (sans compter la quantité de fluide caloporteur nécessaire).

B.16. À l'aide d'un bilan thermique sur une tranche de fluide du réacteur, indiquer si ce système

de refroidissement permet de réellement maintenir la température constante en tout point du réacteur. En particulier en entrée et à la fin du premier quart du réacteur.

Pour rappel, en un unique point, l'échange thermique par unité de temps est égal à :

$$\dot{\Xi}' = c \times S \times \Delta T \quad (74)$$

où ΔT est la différence de température entre le réacteur et le fluide caloporteur.

Solution: On fait un bilan sur une tranche de fluide de volume :

$$dV = AdL = \pi \frac{D^2}{4} dL \quad (75)$$

Dans cet élément de volume, la réaction génère de l'énergie thermique et il y a des échanges avec le fluide caloporteur au niveau des parois.

Le terme correspondant à l'énergie produite par la réaction est égal à :

$$\dot{\Theta} = -r(X)\Delta_r H^\circ dV = -kC_0^2 (1 - X)^2 \Delta_r H^\circ \pi \frac{D^2}{4} dL \quad (76)$$

L'échange thermique au niveau des parois est égal à :

$$\dot{\Xi}' = c \times \pi D \times dL \times \Delta T \quad (77)$$

Pour que le réacteur fonctionne de manière isotherme, il faut que les deux termes soient égaux en tout point du réacteur :

$$\Delta T = -kC_0^2 (1 - X)^2 \Delta_r H^\circ \pi \frac{D^2}{4} \times \frac{1}{c\pi D} = -kC_0^2 (1 - X)^2 \Delta_r H^\circ \frac{D}{4c} \quad (78)$$

Comme toutes les autres grandeurs sont constantes, cela sous-entend que ΔT doit être proportionnel à $(1 - X)^2$.

Cette équation n'est pas vérifiée en entrée :

$$\Delta T = 150 - 60 = 90 \text{ K} \quad (79)$$

$$\neq 1,40 \cdot 10^{-4} \times 2500^2 \times 165 \cdot 10^3 \frac{0,025}{4 \times 2,24 \cdot 10^3} = 403 \text{ K} \quad (80)$$

La chaleur générée par la réaction est bien supérieure à l'échange thermique au niveau des parois.

De même, à la fin du premier quart :

$$\Delta T = 150 - 95 = 55 \text{ K} \quad (81)$$

$$\neq 1,40 \cdot 10^{-4} \times 2500^2 \times (1 - 0,826)^2 \times 165 \cdot 10^3 \frac{0,025}{4 \times 2,24 \cdot 10^3} = 12 \text{ K} \quad (82)$$

L'échange thermique au niveau des parois est supérieur à la chaleur générée par la réaction.

B.17. Conclure sur la possibilité d'opérer de manière isotherme. Serait-il plus facile d'opérer dans un réacteur fermé ?

Solution: On voit que découper le système de refroidissement en quatre tronçons n'est pas suffisant, il faudrait subdiviser le système de refroidissement de manière à adapter les écarts de température en chaque point du réacteur. Ce qui serait trop complexe et coûteux (multiplication de la tuyauterie, des systèmes de pompage, complexité du réacteur).

Pour éviter ces problèmes, il peut être plus simple de travailler de manière adiabatique que de manière isotherme.

B.III. Réacteur continu parfaitement agité (R.P.A.C.)

On s'intéresse maintenant à un réacteur en régime permanent fonctionnant de manière adiabatique pouvant éventuellement échanger de la chaleur avec un fluide caloporteur (échange par unité de temps noté Ξ). Les débits volumique en entrée et en sortie sont égaux.

La réaction ayant lieu au sein du réacteur est unique, irréversible et exothermique :



Les capacités thermiques à pression constante sont égales pour le réactif et le produit.

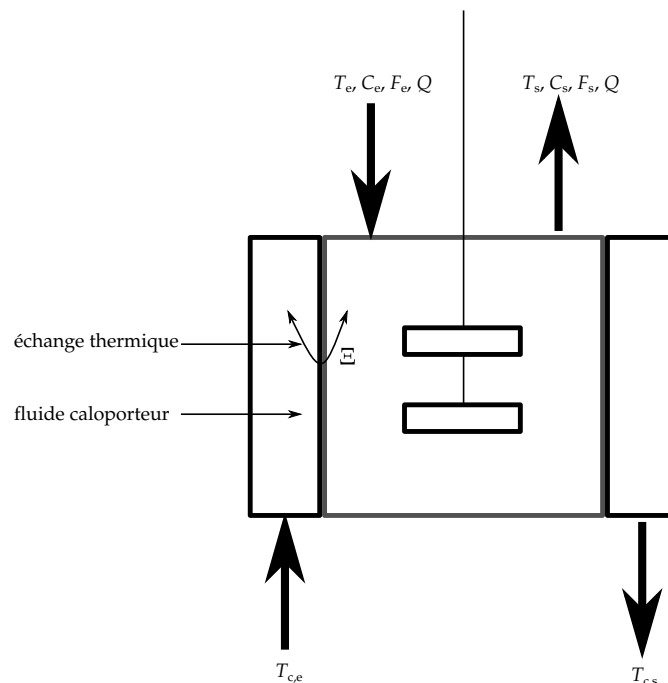


Figure 3 – Schéma d'un R.P.A.C. refroidi.

B.18. À l'aide d'un bilan de matière sur le R.P.A.C. pendant un intervalle de temps dt , donner une relation entre F_e (débit d'entrée), F_s (débit de sortie), r_A (vitesse de réaction) et V (volume du réacteur).

Solution: En régime stationnaire, la constitution du réacteur ne dépend pas du temps donc ce qui entre par le réacteur est donc soit consommé par la réaction, soit est récupéré en sortie :

$$F_e dt = F_s dt + V r_A dt \quad (84)$$

$$\Leftrightarrow r_A = \frac{F_e - F_s}{V} \quad (85)$$

B.19. En déduire l'expression du temps de passage en fonction de C_0 , X_e , X_s , et r_A .

Solution: On a $F_i = QC_i = QC_0(1 - X_i)$

$$r_A = \frac{F_e - F_s}{V} = Q \frac{C_0 (X_s - X_e)}{V} \quad (86)$$

$$\Leftrightarrow \tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_0 (X_s - X_e)}{r_A} \quad (87)$$

B.IV. Stabilité d'un réacteur en fonctionnement adiabatique

B.20. À l'aide d'un bilan énergétique sur l'ensemble du réacteur donner une relation d'évolution pour le réacteur.

La transformation est isenthalpique et le travail des forces de pression et dû à la viscosité sont négligeables .

Solution: On néglige le travail des forces de viscosité.

$$\Xi + FX\Delta_r H^\circ + F_A c_p (T - T_e) = 0 \quad (88)$$

Où Ξ correspond à l'échange avec le fluide caloporteur, $FX\Delta_r H^\circ$ est la quantité de chaleur produite par la réaction et $F_A c_p \Delta T$ correspond à la quantité de chaleur échangée pour élever la température du réactif et des produits entre l'entrée et la sortie (ce terme se simplifie car les capacités thermiques du réactif et du produit sont égales et que la réaction a une stœchiométrie 1 :1).

Cette équation peut se réécrire sous la forme :

$$G(T) = R(T) \quad (89)$$

où $G(T)$ est la quantité de chaleur produite par unité de temps via la réaction chimique et $R(T)$ est la quantité de chaleur absorbée par unité de temps (via l'élévation de la température du mélange et l'échange avec le liquide caloporteur).

$G(T)$ est directement relié à l'avancement de la réaction tandis que $R(T)$ ne prend en compte que des grandeurs thermodynamiques dépendant de la température. Pour un fluide caloporteur thermostaté :

$$R(T) = cS(T - T_c) + F_A c_p (T - T_e) \quad (90)$$

où T est la température du réacteur, T_c est la température du liquide de refroidissement et T_e la température en entrée.

La figure 4 donne l'allure typique des termes $G(T)$ et $R(T)$ pour une réaction exothermique irréversible dont $\Delta_r H^\circ$ varie peu avec la température.

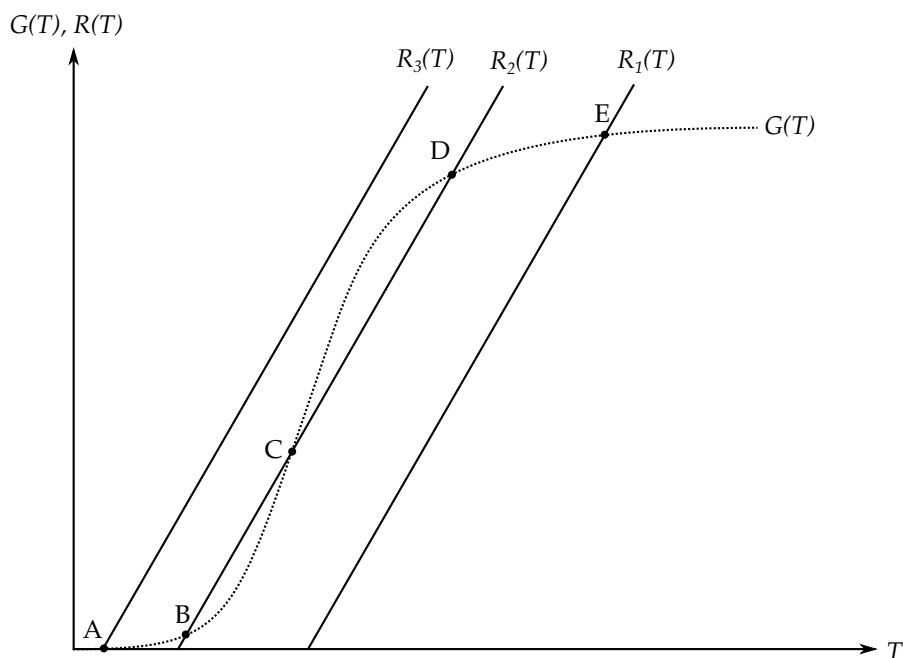


Figure 4 – Allure de $G(T)$ et $R(T)$ pour une réaction exothermique irréversible dans un R.P.A.C. Plusieurs allures de $R(T)$ correspondant à différentes températures d'entrée sont représentées.

B.21. Expliquer l'allure de $G(T)$ en fonction de la température. En particulier, quel est le taux de conversion à faible température et à haute température. Quelle est la valeur limite de $G(T)$?

Solution: À faible température, la constante de vitesse est faible, le taux de conversion est donc également faible. Par conséquent, la chaleur produite par la réaction est faible (donc $G(T)$ est faible).

À l'inverse, à haute température, la constante de vitesse est élevée et le taux de conversion tend donc vers 1. D'où une valeur élevée de $G(T)$ qui tend vers $F\Delta_r H^\circ$.

B.22. Sur le graphique, comment peut-on lire les points de fonctionnements possibles en régime permanent ? Justifier.

Solution: Les points de fonctionnements possibles sont donc ceux pour lesquels il y a égalité de $G(T)$ et $R(T)$. Ce sont donc les intersections entre les deux courbes qui peuvent correspondre au points de fonctionnement (point A à E sur la figure 4).

La stabilité des points de fonctionnement est également un critère important pour savoir si le réacteur peut subir une légère variation de température sans que le taux de conversion n'évolue drastiquement.

B.23. En comparant l'évolution des courbes $G(T_C)$ et $R_2(T_C)$ avec une petite élévation de température autour de T_C , discuter de la stabilité du point de fonctionnement C.

Solution: Au point C, s'il y a une petite élévation de température, la quantité de chaleur produite va devenir supérieure au terme de refroidissement. ($G(T_C + \delta T) > R_2(T_C + \delta T)$) Par conséquent le refroidissement ne pourra pas compenser la production de chaleur, ce qui va contribuer à augmenter la température et encore accentuer le phénomène. Le point C n'est donc pas un point de fonctionnement stable.

B.24. Effectuer la même analyse pour le point D. En déduire si les points de fonctionnement A, B et E sont stables ou non.

Solution: Au point D, en cas d'élévation de la température, le refroidissement va alors devenir plus important que la chaleur produite par la réaction ($G(T_D + \delta T) < R_2(T_D + \delta T)$). La température va donc redescendre et ramener le fonctionnement au point D. Le point D est donc un point de fonctionnement stable. Il en va de même pour A, B et E.

Un réacteur dont les courbes $G(T)$ et $R(T)$ sont données figure 5 et fonctionnant au point F connaît une panne du système d'alimentation qui entraîne un accroissement du débit volumique d'entrée de 20 %. L'évolution des différentes courbes suite à ce changement est également donnée sur la figure 5.

B.25. Expliquer l'évolution du système (taux de conversion, température de fonctionnement).

Solution: Initialement, il y a un fort taux de conversion et la température est à 454 K. Après l'évolution du débit d'entrée, il n'y a plus de point de croisement au delà de 400 K. Le seul point stable est donc vers 312 K avec un très faible taux de conversion. Le réacteur n'est donc plus en phase de production.

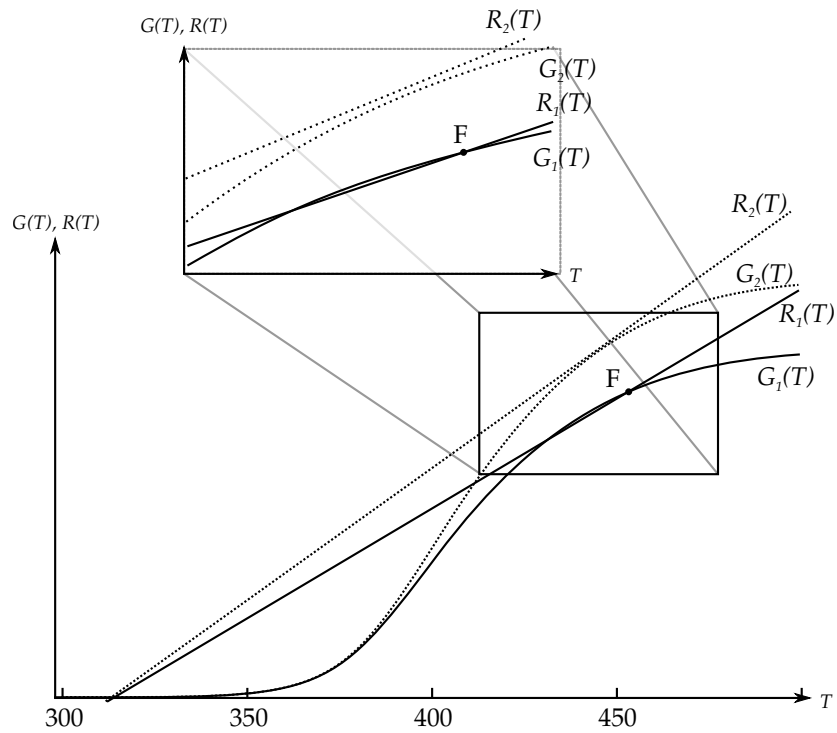


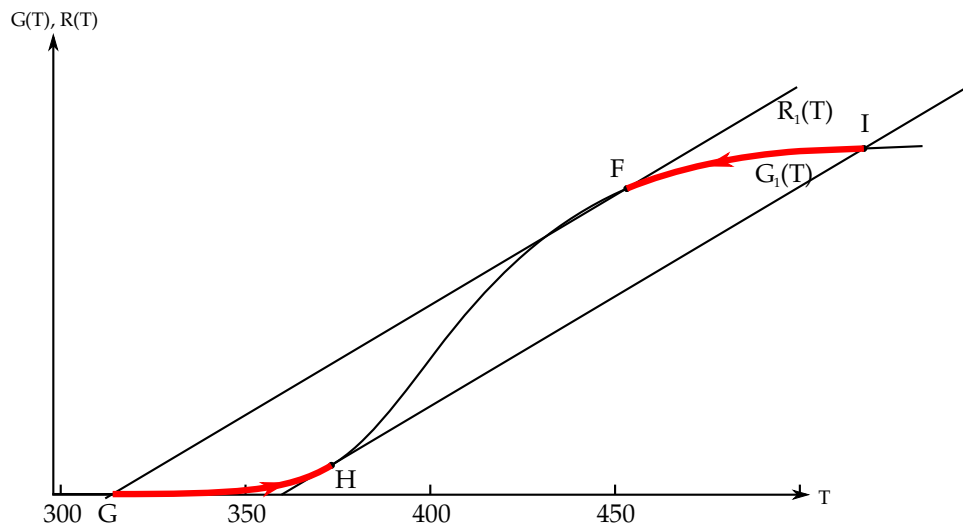
Figure 5 – Valeurs de $G(T)$ et $R(T)$ pour les deux régimes de fonctionnement. Les courbes en pointillés (G_2, R_2) correspondent au système en panne, les courbes en traits pleins (G_1, R_1) au fonctionnement en régime normal. Le cadre supérieur correspond à un zoom sur la portion encadrée.

B.26. L'opérateur en charge du réacteur constate la panne et veut revenir au point de fonctionnement F. Est-ce qu'un simple rétablissement du débit d'alimentation à sa valeur nominale suffit à retourner au point de fonctionnement F ? Justifier.

Solution: Non car le point de fonctionnement est stable. Comme la réaction n'a pas lieu ($x \approx 0$), la réaction ne génère pas suffisamment de chaleur pour revenir à une température de fonctionnement proche de 450 K. Il faut prendre des mesures plus radicales.

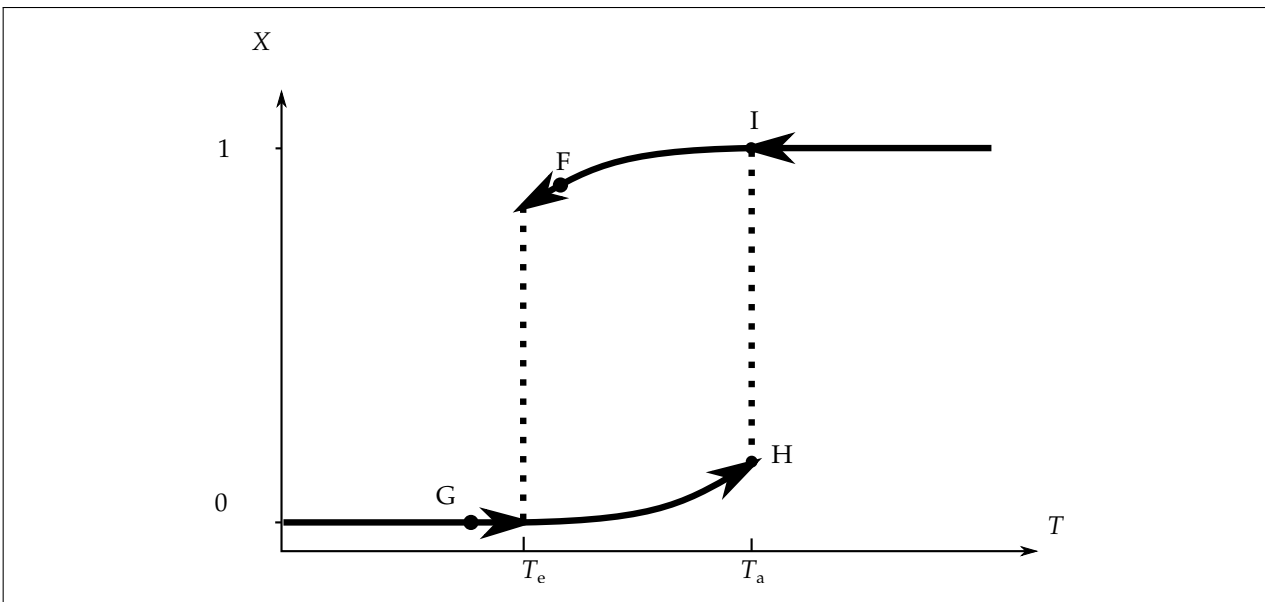
B.27. Pour revenir au point de fonctionnement initial, il est possible de chauffer le mélange en entrée. Décrire l'évolution de température nécessaire que doit appliquer l'opérateur ainsi que le phénomène observé. Définir une température critique appelée « température d'amorçage » (T_a) pour laquelle il y a une évolution brusque.

Solution: Chauffer le mélange revient à changer l'ordonnée à l'origine sans changer la pente (on change T_e dans l'équation (90)). Il faut donc chauffer depuis le point G jusqu'à arriver au point H. Il y a alors évolution jusqu'au point I qui est le seul point de fonctionnement stable. Il faut ensuite rebaisser la température pour revenir au point F de fonctionnement initial.



B.28. Tracer alors qualitativement l'évolution du taux de conversion en fonction de la température du réacteur lorsque l'on augmente la température en entrée.

Solution:



B.29. Faire de même lorsque l'on diminue la température. Définir alors une « température d'extinction » (T_e) pour laquelle il y a une évolution brusque.

Solution: Voir ci-dessus. La température d'extinction correspond au point pour lequel il n'y a plus qu'un seul fonctionnement stable correspondant à $X \approx 0$

B.30. Est-ce que la température d'amorçage et la température d'extinction coïncident ? Comment appelle-t-on ce phénomène ?

Solution: Non, les deux températures sont différentes, il y a donc ouverture d'une boucle d'hystérèse. Pour minimiser le chauffage, il faut travailler dans une zone de température qui soit au moins supérieure à T_e .

C. Saut de température

La méthode du saut de température (ou *temperature jump*) est très utilisée en cinétique pour mesurer des constantes de vitesse très élevées. En effet, même les méthodes de type *stopped-flow* ne sont pas assez rapide pour mesurer les constantes de vitesse de l'équilibre suivant :

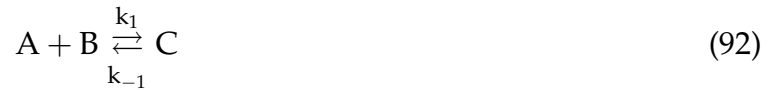


pour lequel k_1 est de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le but de cette partie est de comprendre la technique du saut de température puis de l'appliquer à divers exemples.

C.I. Théorie pour un équilibre simple

La réaction étudiée est la suivante :



et la constante d'équilibre associée est notée K . Les équilibres étudiés étant rapides, à température fixée, le système est dans un état d'équilibre. *Les activités seront prises égales aux concentrations.*

Le principe est de thermostatier le système puis d'élever la température très rapidement (par effet joule à l'aide d'un condensateur par exemple). Les concentrations sont ensuite déterminées à l'aide d'une méthode de détection spectroscopique jusqu'à ce que le système retourne à l'équilibre.

Toutes les grandeurs avant le saut de température seront notées avec un indice 0 et toutes les grandeurs à l'équilibre après le saut de température seront notées avec un indice ∞ .

C.1. Rappeler la relation de Van't Hoff reliant l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température à l'enthalpie de réaction.

Solution:

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (93)$$

C.2. Expliquer alors en quoi changer la température permet de mettre le système hors équilibre. Préciser dans quel cas la méthode du saut de température ne permet pas d'observer d'effet.

Solution: En effectuant le saut de température, la constante d'équilibre évolue. Le système doit alors relaxer vers son état d'équilibre.

Il y a un déplacement d'équilibre avec la température si $\Delta_r H^\circ \neq 0$.

C.3. À l'aide de l'écriture de la loi de vitesse, donner une première relation notée (I) entre $k_{1,0}$, $k_{-1,0}$, $[A]_0$, $[B]_0$ et $[C]_0$.

Solution:

$$\frac{d [B]_0}{d t} = \frac{d [A]_0}{d t} = \frac{d [C]_0}{d t} = k_{1,0} [A]_0 [B]_0 - k_{-1,0} [C]_0 = 0 \quad (I)$$

C.4. De même, donner une relation (II) entre $k_{1,\infty}$, $k_{-1,\infty}$, $[A]_\infty$, $[B]_\infty$ et $[C]_\infty$.

Solution:

$$k_{1,\infty} [A]_\infty [B]_\infty - k_{-1,\infty} [C]_\infty = 0 \quad (II)$$

On note $[C](t) = [C]_{\infty} - x$.

C.5. Exprimer $[A](t)$ et $[B](t)$ en fonction de x d'une part et $[A]_{\infty}$ ou $[B]_{\infty}$ respectivement.

Solution:

$$[A](t) = [A]_{\infty} + x \quad (94)$$

$$[B](t) = [B]_{\infty} + x \quad (95)$$

C.6. À l'aide des équations de la question précédente et de l'équation (II), donner l'équation différentielle à laquelle satisfait x en fonction de $k_{1,\infty}$, $k_{-1,\infty}$, $[B]_{\infty}$ et $[A]_{\infty}$.

Solution:

$$\frac{dC}{dt} = k_{1,\infty} [A](t) [B](t) - k_{-1,\infty} [C](t) \quad (96)$$

$$-\frac{dx}{dt} = k_{1,\infty} ([A]_{\infty} + x) ([B]_{\infty} + x) - k_{-1,\infty} ([C]_{\infty} - x) \quad (97)$$

$$= \underbrace{k_{1,\infty} [A]_{\infty} [B]_{\infty} - k_{-1,\infty} [C]_{\infty}}_{=0} + x (k_{1,\infty} ([A]_{\infty} + [B]_{\infty}) + k_{-1}) + k_{1,\infty} x^2 \quad (98)$$

$$= x (k_{1,\infty} ([A]_{\infty} + [B]_{\infty}) + k_{-1}) + k_{1,\infty} x^2 \quad (99)$$

Le saut de température est en général suffisamment faible pour que le terme $k_{1,\infty} x^2$ soit négligeable.

C.7. Montrer que l'équation précédente peut alors être linéarisée en faisant apparaître une constante de temps τ fonction de $k_{1,\infty}$, $[A]_{\infty}$, $[B]_{\infty}$ et $k_{-1,\infty}$.

Solution: En négligeant le terme sus-cité, on a directement :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau} x \quad (100)$$

avec :

$$\frac{1}{\tau} = k_1 ([A]_{\infty} + [B]_{\infty}) + k_{-1,\infty} \quad (101)$$

C.II. Application à la détermination de la constante de vitesse entre Ca^{2+} et deux indicateurs à calcium : fura-2 et azo-1

L'équation considérée est :



Ces deux indicateurs servent à obtenir une cartographie des ions calcium par fluorescence. Afin de s'assurer que les images obtenues reflètent de manière fidèle les variations en concentration des ions calcium, Kao et Tsien ont effectué des mesures cinétiques par saut de température.

À partir de maintenant, les indices ∞ seront omis.

C.II.1. Conditions stœchiométriques

Dans cette partie les réactifs sont utilisés en quantités stœchiométriques sans aucun composé C initialement.

C.8. Montrer que dans ce cas :

$$1/\tau = 2k_1 [A] + k_{-1} \quad (103)$$

Solution: Il suffit de remarquer qu'à tout instant : $[A] = [B]$

Cette relation ne peut être directement utilisée car elle suppose d'avoir directement accès à $[A]_\infty$ ce qui n'est pas possible dans le cadre de cette étude.

C.9. En déduire que lorsque les réactifs sont utilisés en quantités stœchiométriques :

$$\frac{1}{\tau^2} = 4k_1k_{-1} [A]_i + k_{-1}^2 \quad (104)$$

où $[A]_i$ est la concentration initiale introduite d'ions calcium.

Solution:

$$\frac{1}{\tau^2} = 4k_1 \times \underbrace{k_1 [A]^2}_{k_{-1}[C]} + 4k_1k_{-1} [A] + k_{-1}^2 \quad (105)$$

$$= 4k_1k_{-1} [C] + 4k_1k_{-1} [A] + k_{-1}^2 \quad (106)$$

$$= 4k_1k_{-1} [A]_i + k_{-1}^2 \quad (107)$$

La première égalité découle du fait qu'à l'équilibre : $k_1 [A] [B] = k_{-1} [A]^2 = k_{-1} [C]$.

La deuxième égalité, est liée à la conservation de la matière : $[A]_i = [A] + [C]$.

C.10. Expliquer alors comment extraire k_1 et k_{-1} .

Solution: En théorie, il suffit de tracer $1/\tau^2$ en fonction de $[A]_i$ pour avoir accès à k_{-1}^2 (donc k_{-1}) et par la suite la pente nous donne accès à k_1 .

C.11. En pratique, cette méthode n'est pas utilisable ici. Proposer des difficultés expérimentales qui peuvent survenir.

Solution: Pour que la valeur de k_{-1} soit fiable, il faut pouvoir travailler à très faible concentration. Or ici, même avec des échantillons ultra-purs, la contamination par des ions calcium ne peut pas être évitée.

C.II.2. Dégénérescence d'ordre

Un autre méthode est de travailler en dégénérescence d'ordre. Lorsqu'un des réactifs est introduit en excès, l'expression de $1/\tau$ (101) se simplifie en :

$$\frac{1}{\tau} = k_1 [\text{Ca}^{2+}] + k_{-1} \quad (108)$$

où $[\text{Ca}^{2+}]$ est la concentration en ions calciums, fixée à l'aide d'un tampon à ion calcium (équilibre plus rapide que celui entre les indicateurs et les ions calcium).

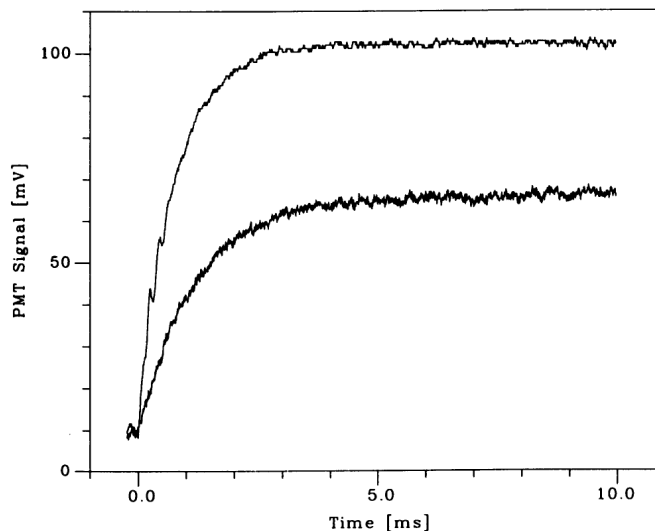


Figure 6 – Signal enregistré pour azo-1 en excès d'ion calcium à 10 °C (signal le plus faible) et 20 °C (signal plus intense). Pour la trace à 10 °C, $[\text{Ca}^{2+}] = 0,335 \mu\text{M}$ et pour celle à 20 °C $[\text{Ca}^{2+}] = 0,314 \mu\text{M}$.

C.12. À l'aide de la figure 6, donner une estimation de τ à 20 °C. Commenter.

Solution: Par lecture graphique, on trouve $\tau = 0,7$ ms. L'échelle de temps est effectivement trop courte pour pouvoir faire une mesure classique.

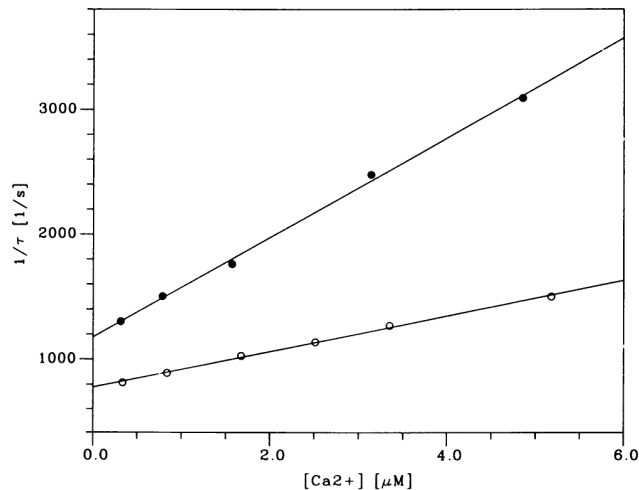


Figure 7 – Tracé de $1/\tau$ pour azo-1 en fonction de la concentration en ions calcium à 10 °C (○) et 20 °C (●).

C.13. À l'aide de la figure 7, déterminer la valeur de k_1 et k_{-1} à 20 °C.

Solution: On trouve $k_1 = 3,99 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{-1} = 1177 \text{ s}^{-1}$

C.14. En déduire la valeur de la constante d'association.

Solution:

$$K = \frac{k_1 c^\circ}{k_{-1}} = 3,28 \cdot 10^5 \quad (109)$$

C.15. Ces résultats sont-ils en accord avec la mesure de la constante d'association mesurée thermodynamiquement et qui vaut $3,8 \cdot 10^5$?

Solution: L'écart relatif est de l'ordre de 10 %, les écarts peuvent venir des conditions expérimentales légèrement différentes (solution tampon, électrolyte support).

C.III. Théorie pour une réaction en deux étapes

Pour de nombreuses réactions chimiques, un unique équilibre ne suffit pas pour décrire l'évolution du système. Il faut prendre en compte plusieurs étapes.

Dans cette partie, la suite de réaction chimiques est la suivante :



Comme précédemment, activités et concentrations sont assimilables.

Si le premier équilibre est beaucoup plus rapide que le second :

$$k_1 ([A] + [B]) + k_{-1} \gg k_2, k_{-2} \quad (111)$$

Alors il est possible de découper le processus en deux parties : aux temps très courts, le premier équilibre est satisfait sans qu'il y ait encore eu formation de D. Puis dans un deuxième temps la réaction 2 a lieu et conduit à la formation progressive de D.

C.16. Donner la vitesse de formation de D en fonction de k_2 , k_{-2} , $[C]$ et $[D]$.

Solution:

$$\frac{d [D]}{d t} = k_2 [C] - k_{-2} [D] \quad (112)$$

C.17. Donner une relation entre $\Delta [A]$, $\Delta [C]$ et $\Delta [D]$ où $\Delta [i] = [i] (t) - [i]_{\infty}$.

Solution: Par conservation de la matière :

$$\Delta [A] + \Delta [C] + \Delta [D] = 0 \quad (113)$$

C.18. Donner une autre relation entre $\Delta [A]$ et $\Delta [B]$

Solution: De même :

$$\Delta [A] = \Delta [B] \quad (114)$$

C.19. Le premier équilibre chimique étant vérifié à tout instant, montrer que si $\Delta [A] \ll [A]$, $[B]$ alors :

$$\Delta [C] (t) = K_1 ([A]_{\infty} + [B]_{\infty}) \Delta [A] (t) \quad (115)$$

avec $K_1 = k_1/k_{-1}$, constante d'équilibre pour le premier équilibre.

Solution: Le premier équilibre étant tout le temps vérifié :

$$\frac{[C](t)}{[A](t)[B](t)} = \frac{[C]_{\infty} + \Delta[C]}{([A]_{\infty} + \Delta[A])([B]_{\infty} + \Delta[B])} = K_1 = \frac{[C]_{\infty}}{[A]_{\infty}[B]_{\infty}} \quad (116)$$

En développant :

$$\cancel{[C]_{\infty}} + \Delta[C] = \cancel{K_1[A]_{\infty}[B]_{\infty}} + K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})\Delta[A] + K_1\Delta[A]^2 \quad (117)$$

L'hypothèse faite permet de négliger le terme quadratique.

C.20. En déduire une expression de $\Delta[C]$ en fonction de $\Delta[D]$ uniquement.

Solution: Les équations (113) et (115) permettent d'écrire :

$$\Delta[C] = K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})\Delta[A] \quad (118)$$

$$= -K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})(\Delta[C] + \Delta[D]) \quad (119)$$

On peut alors en déduire :

$$\Delta[C](1 + K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})) = -K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})\Delta[D] \quad (120)$$

$$\Delta[C] = -\frac{K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})}{1 + K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})}\Delta[D] \quad (121)$$

C.21. En déduire que $\Delta[D]$ vérifie une équation différentielle du premier ordre faisant apparaître une constante de temps τ_2 . Montrer que :

$$\frac{1}{\tau_2} = k_2 \frac{K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})}{1 + K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})} + k_{-2} \quad (122)$$

Solution: On injecte les grandeurs calculées à la question précédente dans l'équation (112) :

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C] - k_{-2}[D] \quad (123)$$

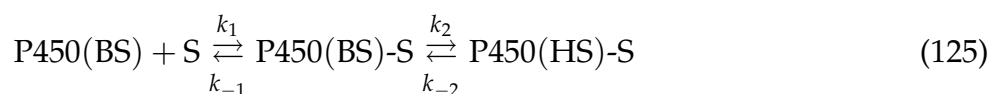
$$\frac{d\Delta[D]}{dt} = -\underbrace{\left(k_2 \frac{K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})}{1 + K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})} + k_{-2}\right)}_{\frac{1}{\tau_2}} \Delta[D] + \underbrace{k_2[C]_{\infty} - k_{-2}[D]_{\infty}}_{=0} \quad (124)$$

C.22. Sachant que pour une réaction $C \rightleftharpoons D$ la constante de temps vaut $1/\tau = k_2 + k_{-2}$, expliquer qualitativement l'influence du premier équilibre sur l'expression de la constante de temps. On pourra s'aider en raisonnant sur $K_1([A]_{\infty} + [B]_{\infty})$.

Solution: Le préfacteur devant k_2 dans τ_2 indique à quel point le premier équilibre est déplacé en faveur de la formation de C ou non. Plus le premier équilibre est déplacé vers la droite ($K_1 ([A]_\infty + [B]_\infty) \gg 1$), plus l'expression de τ_2 est proche de celle attendue pour un simple équilibre entre C et D.

C.IV. Application à la détermination de constante cinétiques pour la coordination de dérivés du camphre sur un cytochrome P450

La coordination de dérivés du camphre s'accompagne également d'un changement d'état de spin pour le cytochrome P450. Cet équilibre a été modélisé de la manière suivante :



où BS et HS indiquent l'état **B**as **S**pin ou **H**aut **S**pin respectivement et S est le substrat dérivé du camphre.

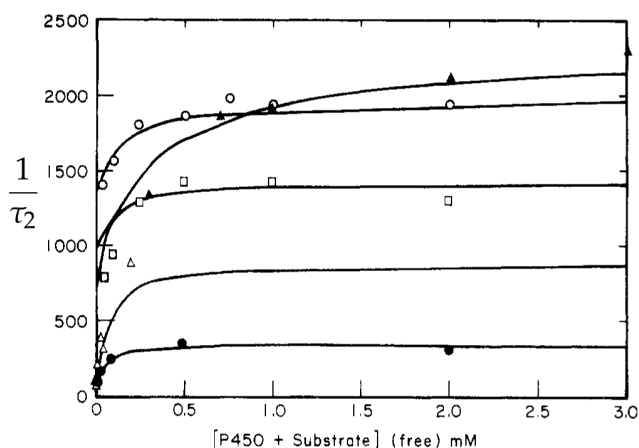


Figure 8 – Évolution de $1/\tau_2$ en fonction de $[\text{P450(BS)}] + [\text{S}]$. Les courbes en traits pleins correspondent aux modélisation des points expérimentaux pour le camphre (Δ), la camphoroquinone (\bullet), la fenchone (σ), le norcamphre (\blacktriangle) et la tétraméthylcyclohexanone (\circ).

C.23. À l'aide de la figure 8, déterminer la valeur de k_2 , k_{-2} et K_1 pour la tétraméthylcyclohexanone (\circ).

Solution: Le plateau à haute concentration correspond à $k_2 + k_{-2}$, la valeur à l'origine correspond à k_{-2} et la pente à l'origine à $k_2 K_1$.

On trouve :

$$k_{-2} = 1400 \text{ s}^{-1} \quad k_{-2} + k_2 = 1930 \text{ s}^{-1} \quad k_2 K_1 = 2,75 \cdot 10^6 \text{ s} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (126)$$

$$k_{-2} = 1400 \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 530 \text{ s}^{-1} \quad K_1 = 5,2 \cdot 10^3 \quad (127)$$

Les auteurs se sont intéressés à la corrélation entre k_{-2} et état de spin.

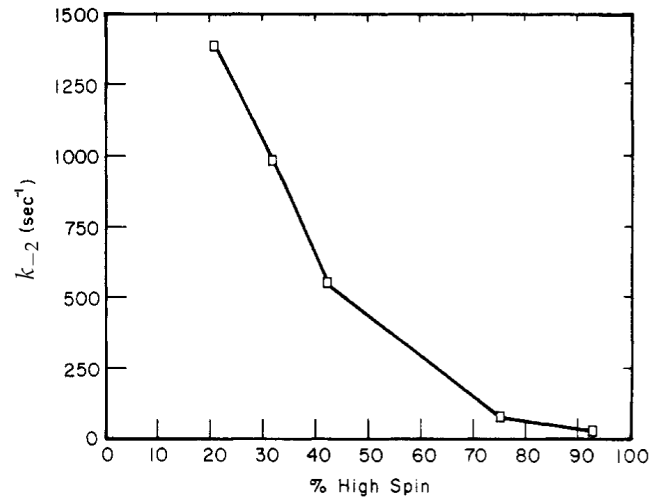


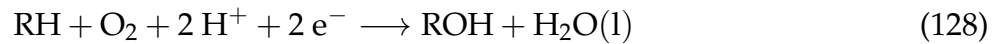
Figure 9 – Évolution de k_{-2} en fonction du pourcentage de cytochrome P450 à l'état haut spin.

C.24. Quelle conclusion qualitative peut-on tirer de la figure 9 ?

Solution: On peut voir que plus la molécule est dans un état haut spin, plus la transition de l'état HS vers BS est lente. Cela peut s'expliquer par une recoordination plus difficile d'un des ligands avec l'atome de fer central lorsque la molécule est dans un état haut spin.

D. Étude cinétique de l'oxydation de l'éthanol catalysée par les enzymes P450

Les cytochromes P450 sont nommés d'après leur maximum d'absorption UV-visible situé à 450 nm. Ils constituent une famille d'enzymes monooxygénases qui catalysent l'hydroxylation d'un grand nombre de substrats R-H (qui peut être tout composé organique, pas uniquement un hydrocarbure) selon la réaction :



Le cycle catalytique simplifié est représenté figure 10.

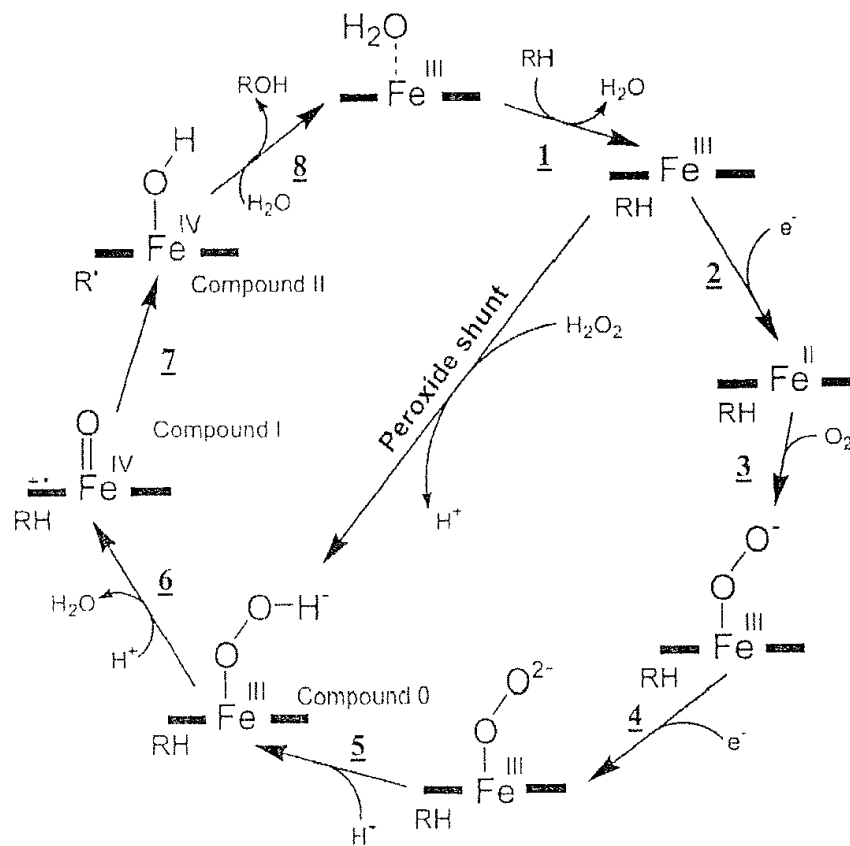


Figure 10 – Cycle catalytique des cytochromes P450

Le but de cette partie est d'examiner si cette enzyme suit le modèle de Michaëlis et, le cas échéant de relier les paramètres cinétiques (K_m et k_{cat}) aux constantes de vitesse des différentes étapes (figure 10).

D.I. Catalyse enzymatique : modèle de Michaëlis

On envisage d'abord le modèle suivant en deux étapes :



E, S et P désignent respectivement l'enzyme, le substrat et le produit de la réaction. On pose :

$$K_m = \frac{[E][S]}{[ES]} \quad (132)$$

D.1. Comment appelle-t-on ES ?

Solution: ES correspond au complexe Enzyme-substrat.

D.2. Quel nom et quelle signification physique attache-t-on usuellement à K_m ?

Solution: Il s'agit de la constante de Michaëlis.
Cela correspond à la concentration en substrat pour laquelle la vitesse de réaction est égale à la moitié de la vitesse limite de réaction.

D.3. Établir l'expression de la vitesse volumique v de la réaction $S \rightarrow P$ en fonction de $[S]$, $[E]_0$ (concentration totale en enzyme), K_m et k_{cat} .

Solution:

$$v = k_{cat} [ES] \quad (133)$$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m} \quad (134)$$

$$[E]_0 = [E] + [ES] = [ES] \left(1 + \frac{K_m}{[S]} \right) \quad (135)$$

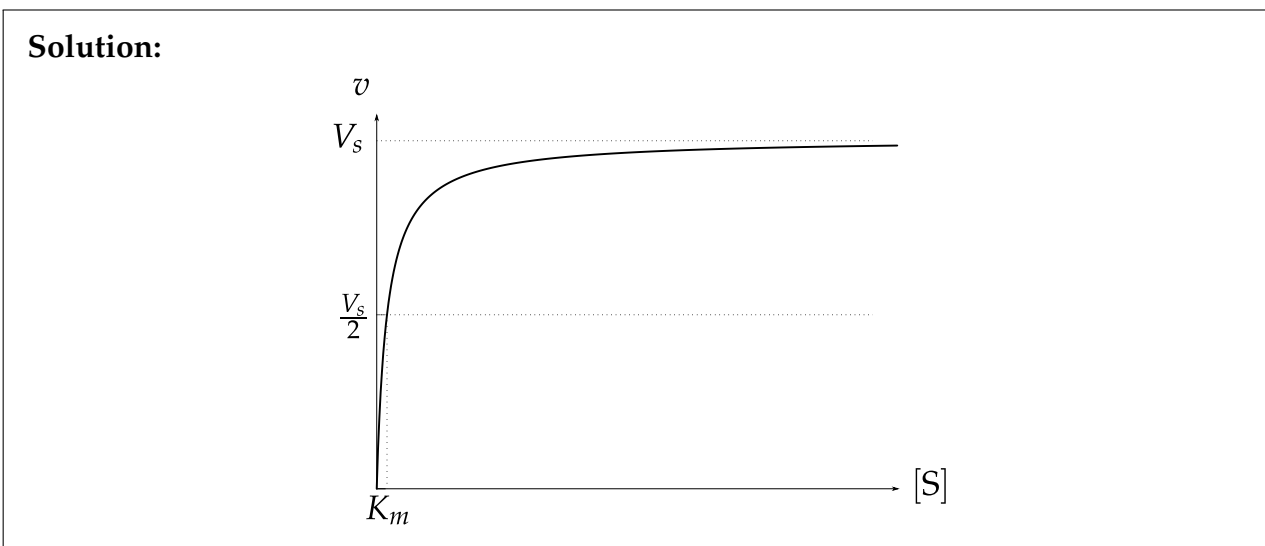
$$v = k_{cat} \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_m}{[S]}} = k_{cat} \frac{[E]_0 [S]}{[S] + K_m} \quad (136)$$

D.4. Définir la vitesse limite V_s et donner son interprétation physique.

Solution: La vitesse limite est donnée lorsque $[S] \gg K_m$ (enzyme saturée) :

$$V_s = k_{cat} [E]_0 \quad (137)$$

D.5. Tracer l'allure de v en fonction de $[S]$. Faire apparaître K_m et V_s sur le graphe.



D.6. On étudie le cas $[S] \ll K_m$. Montrer que la constante $k = \frac{k_{cat}}{K_m}$ joue alors le rôle d'une constante apparente pour la réaction.

Solution: Si $[S] \ll K_m$, alors :

$$[S] + K_m \approx K_m \quad \text{et} \quad [E] \approx [E]_0 \quad (138)$$

donc :

$$v \approx \frac{k_{cat}}{K_m} [E]_0 [S] \quad (139)$$

qui correspond à la pseudo constante de réaction pour :



$$(141)$$

On a représenté figure 11 les graphes de $\frac{[E]_0 [S]}{v}$ en fonction de $[S]$ obtenus en conditions aéro-biques à 37 °C pour l'oxydation de :

— L'éthanol non marqué $[^1\text{H}]$ (▲)

— L'éthanol marqué $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$: 1,1- $[^2\text{H}]$ -éthanol (■)

La concentration initiale en enzyme est : $[E]_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D.7. Montrer que le modèle de Michaëlis est en accord avec les résultats expérimentaux.

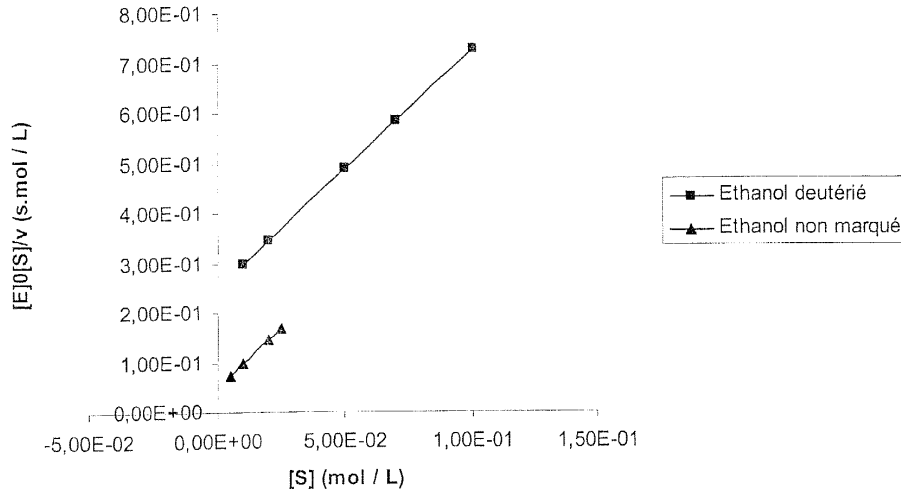


Figure 11 – Oxydation de l'éthanol non marqué ou marqué au deutérium. $[S]$ est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[E]_0 [S] / v$ en $\text{s} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Les mélanges réactionnels à 37°C , tamponnés à pH 7,4 renferment initialement $1,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'enzyme.

Solution:

$$\frac{[E]_0 [S]}{v} = \frac{[S]}{k_{cat}} + \frac{K_m}{k_{cat}} \quad (142)$$

On obtient alors une relation linéaire entre les deux grandeurs, ce qui est observé expérimentalement.

L'inverse de la pente donne k_{cat} et l'ordonnée à l'origine permet de remonter à K_m .

D.8. Déterminer les valeurs de K_m et k_{cat} pour chacun des deux expériences.

Solution: Avec l'éthanol deutéré :

$$\frac{1}{k_{cat}} = 4,8 \text{ s} \quad K_m = 5,7 \cdot 10^{-2} \quad (143)$$

Avec l'éthanol non marqué :

$$\frac{1}{k_{cat}} = 4,8 \text{ s} \quad K_m = 1,3 \cdot 10^{-2} \quad (144)$$

K_m est environ 5 fois plus petit.

D.II. Effet cinétique isotopique

D.9. Rappeler les définitions suivantes :

- élément chimique
- isotope

Solution: Un élément chimique correspond à tous les atomes ayant le même nombre de protons dans leur noyau atomique.

Un isotope est un nucléide ayant les même numéro atomique mais une masse différente.

D.10. Donner les structures du deutérium et du tritium.

Solution: Deuterium : 1 proton, 1 nucléon, 1 électron. tritium : 1 proton, 2 nucléon, 1 électron.

D.11. Dans quelles circonstances l'utilisation du deutérium a-t-elle été développée ?

Solution: C'est Urey qui a isolé cet isotope par distillation de l'hydrogène liquide en 1931. (PN en 1934) Mais l'eau lourde en tant que modérateur a été utilisée par les allemands pour le développement du nucléaire pendant la seconde guerre mondiale.

D.12. Citer deux techniques de séparation des isotopes.

Solution: On peut utiliser la centrifugation ou la diffusion en phase gaz. (ou la séparation par « spectrométrie de masse » qui utilise la déflexion d'isotopes dans un champ électromagnétique.)

D.13. Citer une technique de détection des composés marqués au :

- deutérium
- tritium

Solution: Pour le deutérium : spectrométrie de masse, RMN, Pour le tritium : chambre à ionisation, spectrométrie de masse, radioactivité.

D.14. Donner une définition, en cinétique chimique de l'effet isotopique.

Solution: L'effet isotopique correspond à la variation de constante de vitesse due à une substitution isotopique sur un des réactifs.

D.15. Quelle est son origine physique ?

Solution: Cela est lié au fait que la masse des isotopes influe sur les fréquences de vibrations de liaison et donc aux énergies de point zéro associées aux vibrations impliquant les isotopes.

D.16. Calculer pour l'oxydation de l'éthanol (figure 11), les rapports isotopiques suivants :

$$D_V = \frac{k_{cat}(H)}{k_{cat}(D)} \quad (145)$$

$$\frac{K_m(D)}{K_m(H)} \quad (146)$$

$$D_{V/K} = \frac{k_{cat}(H)}{K_m(H)} \frac{K_m(D)}{k_{cat}(D)} \quad (147)$$

Solution:

$$D_V = \frac{k_{cat}(H)}{k_{cat}(D)} = \frac{4,8}{4,8} \approx 1 \quad (148)$$

$$\frac{K_m(D)}{K_m(H)} = \frac{5,7}{1,3} \approx 3,4 \quad (149)$$

$$D_{V/K} = \frac{k_{cat}(H)}{K_m(H)} \frac{K_m(D)}{k_{cat}(D)} \approx 3,4 \quad (150)$$

D.17. Quelle conclusion peut-on tirer des valeurs obtenues à la question D.16

Solution: Il n'y a pas d'effet cinétique isotopique sur k_{cat} donc la rupture de la liaison n'a pas lieu lors de la formation du produit d'oxydation. Par contre, il y a un effet sur K_m et donc lors de la formation du complexe enzyme-substrat. C'est donc lors de cette étape qu'a lieu la rupture de liaison.

D.18. Dans le cas de l'oxydation de l'éthanol, quel est le composé ROH formé lors de l'étape 8 du cycle catalytique ? Comment évolue-t-il ensuite ? Peut-il constituer un substrat pour un 2^e cycle catalytique ?

Solution: Il s'agit de l'éthanal sous sa forme hydratée ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, gem-diol). Il devient ensuite l'éthanal. Comme il y a encore un proton sur le carbone portant la fonction aldéhyde, on peut aller jusqu'à l'acide éthanoïque.

D.19. Pour l'oxydation de l'éthanal en acide éthanoïque on obtient, dans les mêmes conditions :

— $k_{cat} = 0,13 \text{ s}^{-1}$

— $K_m = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Commenter.

Solution: Comme k_{cat} est du même ordre de grandeur mais K_m est un ordre de grandeur plus petit, la fixation de l'éthanal est plus difficile que celle de l'éthanol. Ce qui

permet de contrôler cette réaction parasite si on veut s'arrêter spécifiquement à l'aldéhyde.

Cela montre une certaine sélectivité de l'enzyme par rapport à son substrat.

D.III. Phase rapide de la cinétique

On s'intéresse maintenant à la phase rapide de la cinétique (figure 12). À temps court (inférieur à 0,2 s environ), on observe une croissance très rapide de la concentration en produit P. À temps long (supérieur à 0,2 s), on observe une phase plus lente de la réaction. Un ajustement des résultats expérimentaux de la figure 12 est obtenu par l'équation (151) ci-dessous :

$$[P](t) = A(1 - \exp(-k_{pSS}t)) + k_{SS}t \quad (151)$$

avec $k_{pSS} = 7,9 \text{ s}^{-1}$

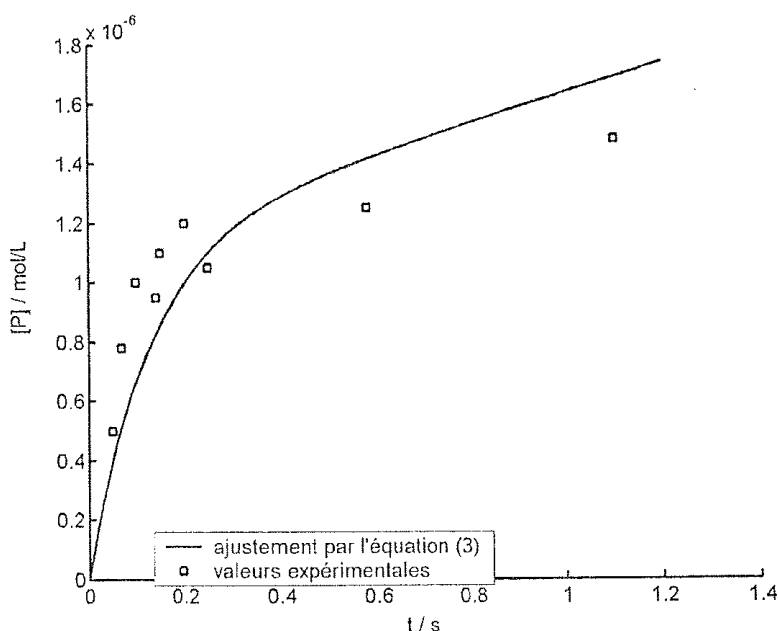


Figure 12 – Oxydation de l'éthanol ($[S] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par les cytochromes P450 ;
 $[E]_0 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D.20. Quelle(s) technique(s) expérimentale(s) permet(tent) de suivre les temps courts de cette cinétique. On décrira une de ces techniques.

Solution: Technique de relaxation (cf saut de température), méthode « stopped flow », étude en réacteur.

Pour le stopped flow, les réactifs sont introduits rapidement dans une chambre de mélange puis on fait une observation de la cinétique (par spectroscopie le plus souvent).

D.21. Déterminer les valeurs de A et de k_{ss} .

Solution: Il faut commencer par regarder le comportement asymptotique : la fonction asymptotique est :

$$A(1 + k_{ss}t) \quad (152)$$

La pente donne donc Ak_{ss} et l'ordonnée à l'origine de cette droite donne la valeur de A .

On trouve :

$$A = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad k_{ss} = 0,45 \text{ s}^{-1} \quad (153)$$

D.22. L'examen qualitatif de la figure 12 permet-il de savoir si l'étape cinétiquement déterminante de la réaction est antérieure ou postérieure à la libération du produit P ? Ce résultat est-il en accord avec la valeur du rapport isotopique D_V obtenu plus haut, question D.16 ?

Solution: À priori, l'étape cinétiquement déterminante est postérieure à la libération de P car il y a une accumulation rapide de P aux temps courts. Si l'étape cinétiquement déterminante était antérieure, le ralentissement ne serait pas observé.

Cela est cohérent avec l'absence d'effet cinétique isotopique sur k_{cat} : la formation du produit n'est pas affecté par l'effet isotopique.

On envisage le modèle simplifié suivant pour rendre compte de ces résultats :



On donne :

— $k_1 = 1,0 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

— $[\text{S}] = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

— $[\text{E}]_0 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et on fait les hypothèses suivantes :

— $k_2 \ll k_{-1}$

— $k_3 = k_{-3}$

— la concentration en complexe ES est quasi-stationnaire.

D.23. Relier K_m , k_1 et k_{-1} . En déduire la valeur de k_{-1} en considérant que le résultat obtenu en D.8 demeure valable pour l'éthanol non marqué.

Solution: Comme $k_2 \ll k_{-1}$, $K_m \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$. On en déduit :

$$k_{-1} = K_m \times k_1 = 1,3 \cdot 10^{-2} \times 1,0 \cdot 10^7 = 1,3 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (156)$$

D.24. Exprimer $\frac{d[E]}{dt}$ en fonction de $[E]_0$, $[E]$, k_3 et $k = k_3 + k_{-3} + \frac{k_1(k_2 + k_3)[S]}{k_2 + k_{-1}}$. En déduire l'expression de $[E](t)$, puis, par intégration, celle de $[P](t)$.

Solution:

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[E][S] + k_{-1}[ES] + k_3[E'] - k_{-3}[E] \quad (157)$$

La conservation en enzyme impose :

$$[E] + [ES] + [E'] = [E]_0 \quad (158)$$

On applique l'approximation des états quasi-stationnaires à ES (hypothèse donnée) :

$$k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \quad (159)$$

ce qui permet d'avoir l'expression de $[ES]$:

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (160)$$

Les équations (158) et (160) permettent de faire le lien entre $[E]_0$ et les différentes grandeurs :

$$[E] + \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} + [E'] = [E]_0 \quad (161)$$

$$[E'] = [E]_0 - [E] - \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (162)$$

On trouve :

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_{-3}[E] - k_1[E][S] + k_{-1} \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} + k_3 \left([E]_0 - [E] - \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \right) \quad (163)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = [E] \left(-k_3 - k_{-3} - k_1[S] \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_3}{k_{-1} + k_2} \right) \right) + k_3[E]_0 \quad (164)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = [E] \underbrace{\left(-k_3 - k_{-3} - \frac{k_1[S](k_2 + k_3)}{k_{-1} + k_2} \right)}_{-k} + k_3[E]_0 \quad (165)$$

$$\frac{d[E]}{dt} + k[E] = k_3[E]_0 \quad (166)$$

On en déduit l'expression de $[E](t)$:

$$[E](t) = A \exp(-kt) + \frac{k_3}{k} [E]_0 \quad (167)$$

à $t = 0$, $[E](t) = [E]_0$ donc :

$$[E](t) = [E]_0 \left(\left(1 - \frac{k_3}{k} \right) \exp(-kt) + \frac{k_3}{k} \right) \quad (168)$$

$$\frac{d [P]}{d t} = k_2 [ES] = k_2 \frac{k_1 [E] [S]}{k_{-1} + k_2} \quad (169)$$

$$P(t) = [E]_0 \frac{k_1 k_2 [S]}{k_{-1} + k_2} \left(\frac{k_3}{k} t + \frac{1}{k} \left(1 - \frac{k_3}{k} \right) \exp(-kt) + A \right) \quad (170)$$

à $t = 0$, $[P](t) = 0$ donc :

$$P(t) = [E]_0 \frac{k_1 k_2 [S]}{k_{-1} + k_2} \left(\frac{k_3}{k} t + \frac{1}{k} \left(1 - \frac{k_3}{k} \right) (1 - \exp(-kt)) \right) \quad (171)$$

D.25. Quelle est l'allure du graphe représentant $[P](t)$ en fonction de t ? Retrouve-t-on l'allure de la courbe expérimentale de la figure 12?

Solution:

$$P(t) = [E]_0 \frac{k_1 k_2 [S]}{k_{-1} + k_2} \left(\underbrace{\frac{k_3}{k}}_{\beta} t + \underbrace{\frac{1}{k} \left(1 - \frac{k_3}{k} \right)}_{\gamma} (1 - \exp(-kt)) \right) \quad (172)$$

$$= \alpha (\beta t + \gamma (1 - \exp(-kt))) \quad (173)$$

$$= \frac{\alpha}{\gamma} \left(\frac{\beta}{\gamma} t + 1 - \exp(-kt) \right) \quad (174)$$

On retrouve l'expression donnée initialement avec $\frac{\alpha}{\gamma} = A$, $\frac{\beta}{\gamma} = k_{ss}$ et $k = k_{pSS}$.

D.26. Relier les grandeurs mesurées : A , k_{pSS} et k_{ss} aux constantes de vitesse du modèle et aux concentrations $[E]_0$ et $[S]$.

Solution:

$$k = k_{pSS} \quad A = \frac{[E]_0 \frac{k_1 k_2 [S]}{k_{-1} + k_2}}{\frac{1}{k} \left(1 - \frac{k_3}{k} \right)} \quad k_{ss} = \frac{\frac{k_3}{k}}{\frac{1}{k} \left(1 - \frac{k_3}{k} \right)} \quad (175)$$

$$k = k_{pSS} \quad A = [E]_0 \frac{k^2 k_1 k_2 [S]}{(k_{-1} + k_2) (k - k_3)} \quad k_{ss} = \frac{k k_3}{k - k_3} \quad (176)$$

D.27. Déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_3 et k_2 .

Solution: On utilise l'expression de k_{ss} pour remonter à k_3 ($k_{pSS} = 7,9 \text{ s}^{-1}$) :

$$k_3 = \frac{k k_{ss}}{k + k_{ss}} = \frac{7,9 \times 0,45}{7,9 + 0,45} = 0,43 \text{ s}^{-1} \quad (177)$$

Pour l'expression de k_2 , les données sur les concentrations de S sont contradictoires ($0,5$ ou $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?), j'ai pris $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$k_2 = \frac{k_3 k_{-1} A}{[S] [E]_0 k k_1 k_{ss} - A k_3} = \frac{0,43 \times 1,3 \cdot 10^5 \times 1,1 \cdot 10^{-6}}{0,5 \times 1,8 \cdot 10^{-6} \times 7,9 \times 1,0 \cdot 10^7 \times 0,45 - 1,1 \cdot 10^{-6} \times 0,43} \quad (178)$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (179)$$

D.IV. Conclusion

D.28. Dans le cycle représenté figure 10, quelle est l'étape la plus susceptible de présenter un effet isotopique notable ? Justifier.

Solution: L'étape la plus affectée par un effet cinétique isotopique est celle où il y a rupture ou création d'une liaison C-H, c'est donc l'étape 7.

D.29. Les résultats de la partie D.III. ci-dessus sont-ils compatibles avec l'effet isotopique (ou son absence) observé sur :

- k_{cat} ?
- K_m ?

Solution: Oui, c'est une étape postérieure qui est affectée par l'effet cinétique isotopique et pas l'étape de création du produit.

D.30. Quelles remarques peut-on faire sur la compatibilité du cycle catalytique de l'enzyme (figure 10) et le modèle cinétique de la question D.22 ?

Solution: Le modèle cinétique est encore simplifié car il manque la prise en compte de l'échange de la molécule d'eau lors des étapes 5 et 6.