

ELEMENTS de CORRECTION du DM 3

Cinétique de l'oxydation d'un alcool

- Equation de conservation la matière pour l'enzyme : $e_0 = [E] + [ES]$ (1)
- AEQS sur ES : $\frac{d[ES]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$ (2)

En combinant (1) et (2) on obtient : $[ES] = \frac{k_1 e_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}$

- Vitesse de formation de P :

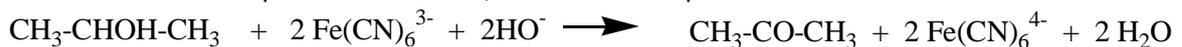
$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] = \frac{k_2 k_1 e_0 [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}$$

- La réaction n'admet pas d'ordre apparent car sa loi de vitesse ne se met pas sous la forme :

$$v = \prod_i k C_i^{\alpha_i}$$

- Si $k_1[S] \gg k_{-1} + k_2$ alors $v \approx k_2 e_0$ (ordre 0) et si $k_1[S] \ll k_{-1} + k_2$ alors $v \approx \frac{k_2 k_1 e_0 [S]}{k_{-1} + k_2}$ (ordre 1).

- En sommant les 5 étapes du mécanisme, on retrouve l'équation bilan

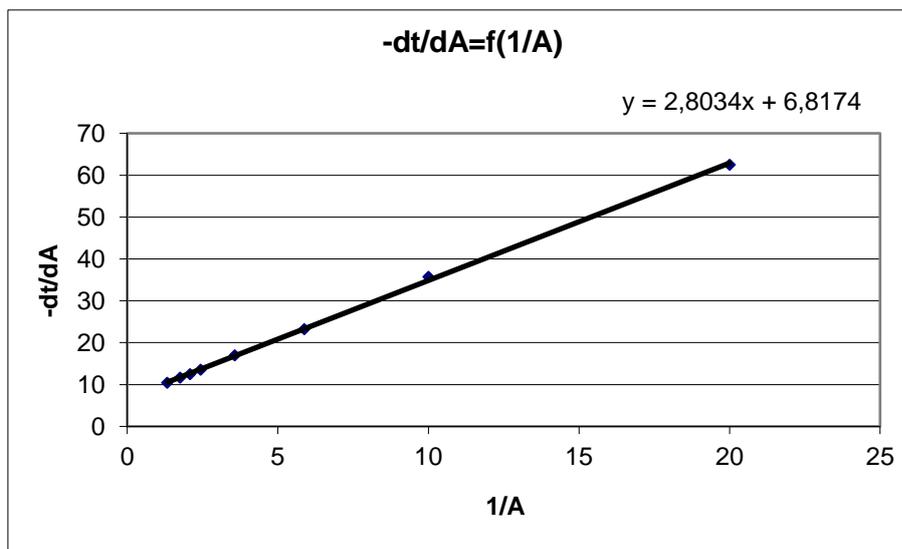


- Pour déterminer la valeur de ϵ il faut préparer différentes solutions étalons contenant l'anion hexacyanoferrate (III) de concentrations différentes C_i . Ensuite on mesure les absorbances correspondantes et on trace la droite $A_i = f(C_i)$ dont le coefficient directeur est ϵ .

- Pour se ramener au tracé d'une droite, exprimons $\frac{dt}{d[A]}$:

$$-\frac{dt}{d[A]} = \frac{k_\alpha + k_\beta A}{A} = k_\alpha \times \frac{1}{A} + k_\beta$$

Si la relation précédente est juste, en traçant $-\frac{dt}{d[A]} = f\left(\frac{1}{A}\right)$ on doit obtenir une droite dont le coefficient directeur est k_α et l'ordonnée à l'origine k_β .



On en déduit que : $k_\alpha = 2,8 \text{ min}$ et $k_\beta = 6,8 \text{ min}$

9. On remarque que $[\text{propan-1-ol}]_0$ et $[\text{OH}^-]_0 \gg [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_0$ donc on peut considérer que $[\text{propan-1-ol}] \approx a$ et $[\text{OH}^-] \approx w$. On en conclut que $v \approx k'[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^p = k'c^p$ avec $k' = k[\text{propan-1-ol}]_0^q[\text{OH}^-]_0^r$.
On est dans les conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport au propan-1-ol et aux ions hydroxyde.

10. Appliquons l'AEQS sur Ru(V), Ru(IV) et sur le complexe :

- AEQS sur Ru(IV) : $v_2 - v_3 = 0$ (1)
- AEQS sur Ru(V) : $v_3 - v_4 = 0$ (2)
- AEQS sur le complexe : $v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$ (3)

De (2) on déduit $v_3 = v_4$ soit $[Ru(V)] = \frac{k_3}{k_4} [Ru(IV)]$

De (3) on déduit : $[Ru(VI)] = \frac{(k_2 + k_{-1})[\text{complexe}]}{k_1 a}$

Le Bilan de matière sur le Ruthénium donne : $e = [Ru(VI)] + [Ru(V)] + [Ru(IV)] + [\text{complexe}] = \frac{(k_2 + k_{-1})[\text{complexe}]}{k_1 a} + \frac{k_3}{k_4} [Ru(IV)] + [Ru(IV)] + [\text{complexe}]$ (4)

Or $v_3 = v_2$ donc $[\text{complexe}] = \frac{k_3 c [Ru(IV)]}{k_2}$ (5). En combinant (5) et (4) on obtient donc :

$$[\text{complexe}] = \frac{e}{1 + \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1 a} + \frac{k_2}{k_3 c} + \frac{k_2}{k_4 c}}$$

$$-\frac{dc}{dt} = v_3 + v_4 = 2v_2 = 2k_2 [\text{complexe}] = \frac{2k_2 e c}{c \left(1 + \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1 a}\right) + k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4}\right)}$$

On en déduit donc : $k_7 = 1 + \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1 a}$ $k_6 = k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4}\right)$ $k_5 = 2k_2 e$

11. Cas n°1 : $k_6 \gg k_7 c$, alors $-dc/dt = (k_5/k_6) c = 2ek_3 c$, l'ordre par rapport au complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est alors 1. La vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration en ions hexacyanoferrate (III), tout se passe comme si l'ECD est la réaction (3), les autres réactions (rapides) étant permettant de maintenir apparemment constante la concentration en Ru(IV).

Cas n°2 : $k_6 \ll k_7 c$, alors $-dc/dt = k_5/k_7$, l'ordre par rapport au complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est alors 0. La vitesse de la réaction est constante et ne dépend pas des concentrations des différentes espèces présentes.

12. $-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{k_\alpha + k_\beta A}$ et $A = \varepsilon l c$, d'où, on obtient : $-\varepsilon l \frac{dc}{dt} = \frac{\varepsilon l c}{k_\alpha + k_\beta \varepsilon l c}$

Cette égalité se réarrange : $-\frac{dc}{dt} = \frac{c}{k_\alpha + \varepsilon l k_\beta c}$

Or, on vient de voir que : $-\frac{dc}{dt} = \frac{k_5 c}{k_6 + k_7 c} = \frac{c}{\frac{k_6}{k_5} + \frac{k_7}{k_5} c}$

On en déduit, par identification des deux égalités : $k_\alpha = \frac{k_6}{k_5} = \frac{k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4}\right)}{2k_2 e} = \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4}$ et $k_\beta = \frac{k_7}{\varepsilon l k_5} = \frac{1 + \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1 a}}{2\varepsilon l k_2 e}$

13. L'énoncé nous indique que $k_4 \gg k_3$, d'où $1/k_3 \gg 1/k_4$. On a alors : $k_\alpha \approx 1/(2ek_3)$

D'où : $k_3 = 1 / (2ek_\alpha)$; l'A.N. donne : $k_3 = 1 / (2 \times 4,0 \times 10^{-6} \times 2,8)$ $k_3 = 4,5 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$