

Chapitre TRF 03

Modélisation cinétique d'une transformation

Enoncés

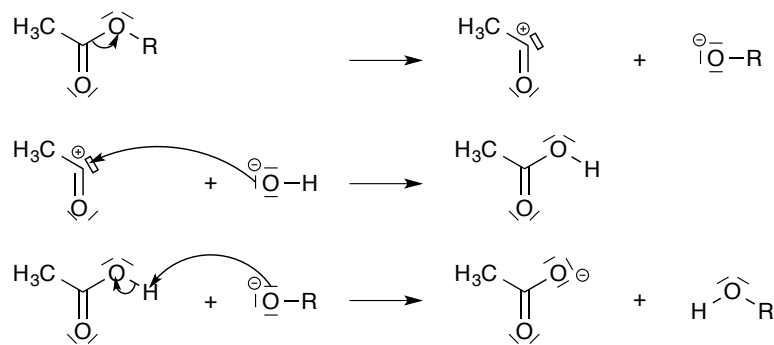
Entraînement 1

Agro-Véto TB 2012

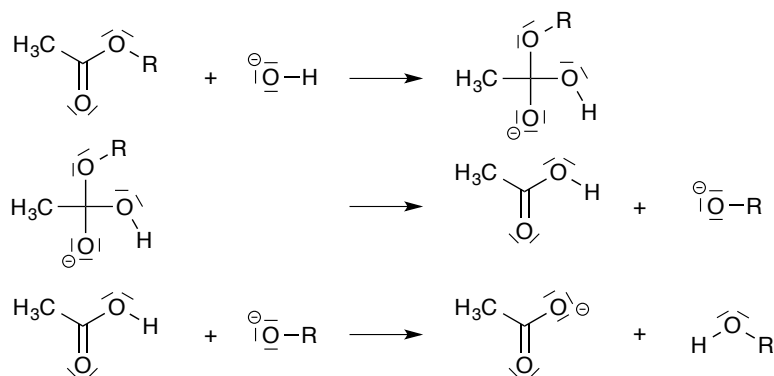
La réaction de saponification est l'hydrolyse basique des esters d'acides carboxyliques. On peut envisager quatre mécanismes réactionnels pour interpréter cette réaction. Les deux premiers font intervenir une coupure acyle $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}$, les deux autres une coupure alkyle $\text{O}-\text{R}$.

Pour chacun de ces mécanismes, on supposera que la première étape est l'étape cinétiquement déterminante et on notera k la constante de vitesse de cette étape.

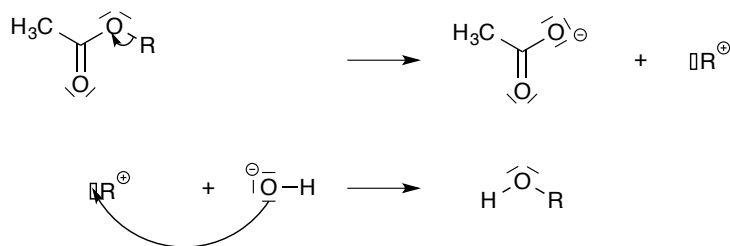
Mécanisme 1 :



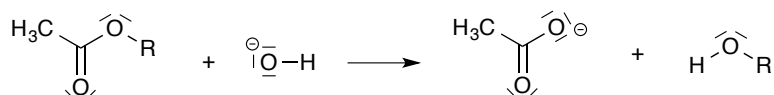
Mécanisme 2 :



Mécanisme 3 :



Mécanisme 4 :



1. Ecrire l'équation bilan de la réaction commune à ces quatre mécanismes.
2. Recopier les mécanismes n°2 et n°4 et les compléter en représentant les flèches modélisant le déplacement des doublets électroniques.

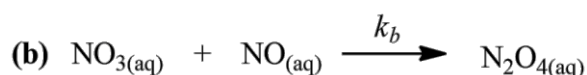
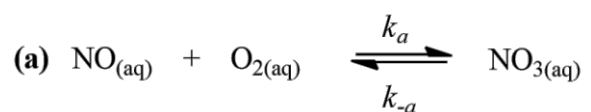
La bibliographie donne les constatations expérimentales suivantes :

- L'utilisation de $^{18}\text{OH}^-$ conduit à retrouver l'oxygène marqué (^{18}O) dans l'anion éthanoate et non dans l'alcool.
 - La saponification des esters contenant un atome de carbone asymétrique dans le groupe noté R et lié à l'atome d'oxygène se fait avec rétention de configuration.
 - L'ordre global de la réaction est 2 (1 pour l'ester, 1 pour la base).
3. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la première constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.
 4. Que signifie "avec rétention de configuration" ?
 5. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la deuxième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.
 6. Qu'est-ce que l'ordre global d'une réaction ?
 7. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la troisième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.
 8. En conclusion, quel est le seul mécanisme qui satisfait aux constatations expérimentales.

Entraînement 2

ENS BCPST 2018

On s'intéresse à la formation du dimère N_2O_4 à partir de NO, pour laquelle on propose le mécanisme décrit figure suivante. Les deux étapes sont des actes élémentaires.



L'étape **(a)** est un pré-équilibre rapide. L'étape **(b)** est l'étape cinétiquement déterminante.

1. Exprimer la vitesse de formation de N_2O_4 en fonction de k_b , $[NO]$ et $[NO_3]$.
2. Montrer que la vitesse de formation de N_2O_4 peut s'écrire $v = \gamma[NO]^\alpha[O_2]^\beta$. Donner les valeurs de α et β et expliciter γ .

On réalise l'oxydation de NO dans l'eau au moyen du dioxygène de l'air. La solubilité du dioxygène dans l'eau est la suivante :

Température / °C	0	5	15	25	60
Solubilité / mg · L ⁻¹	14,6	12,8	10,1	8,28	4,59

3. Discuter l'effet de la température sur la vitesse de la réaction.

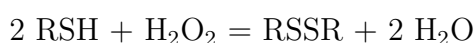
Entraînement 3

CAPES Externe 2022

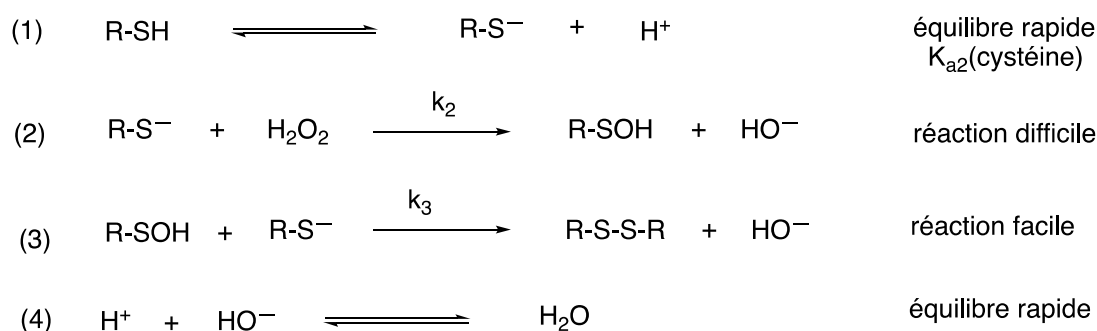
En raison de leur capacité à piéger les espèces réactives de l'oxygène, les composés contenant des fonctions thiol peuvent être très efficaces comme antioxydants et ainsi permettre la stabilisation des produits pharmaceutiques. Cependant, cette propension à l'oxydation rend plus difficile la formulation de protéines et de peptides contenant des résidus cystéine libres. C'est la raison pour laquelle de nombreuses études s'intéressent à la cinétique d'oxydation de la cystéine en cystine par des dérivés de l'oxygène.

On étudie ici la réaction d'oxydation de la cystéine avec le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , en milieu tamponné aqueux sur une large gamme de pH (allant de 4 à 13) et pour des rapports variables de concentrations initiales en réactif. La réaction est suivie par chromatographie liquide haute performance (CLHP) en phase inverse, technique qui permet de déterminer simultanément les concentrations en eau oxygénée, cystéine et produit¹.

L'équation de la réaction modélisant l'oxydation de la cystéine par le peroxyde d'hydrogène est la suivante :



Pour expliquer cette transformation à l'échelle microscopique le mécanisme présenté dans la figure suivante est postulé. Dans ce mécanisme, les hypothèses suivantes, i) et ii), sont considérées : i) les actes [1] et [-1] sont en pré-équilibre rapide ; ii) l'acte [3] est beaucoup plus facile que l'acte [2]. Les intermédiaires réactionnels sont $R-SOH$ et $R-S^-$. Le but de l'étude est de vérifier si le mécanisme modèle proposé est compatible avec les données expérimentales.



1. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Cysteine and Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution. D. Luo et al. J. Pharm.Sciences, 2004, vol 92, n°2, p 304-316

1. Expliquer l'Approximation des États Quasi Stationnaires (AEQS), puis indiquer en justifiant la réponse s'il est possible d'appliquer cette approximation à chacun des intermédiaires réactionnels.
2. Montrer en utilisant le mécanisme réactionnel de la figure précédente, que dans le cas d'un milieu réactionnel tamponné, la loi de vitesse de la réaction s'écrit $v = k[\text{RSH}][\text{H}_2\text{O}_2]$, k étant une constante dont l'expression sera donnée.

L'étude expérimentale décrite ci-dessous est proposée, en regard de la modélisation proposée ci-dessus.

Expérience n°1 :

$[\text{RSH}]_0 = 40,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 pH fixé par une solution tampon : pH = 6,0 ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$t \text{ (s)}$	0	5	10	15	20	40	60
$[\text{RSH}] \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	40,0	24,7	15,2	9,4	5,8	0,84	0,12

Expérience n°2 :

$[\text{RSH}]_0 = 40,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 pH fixé par une solution tampon : pH = 6,0 ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$t \text{ (s)}$	0	10	50	100	500	1000	2000
$[\text{RSH}] \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	40,0	38,1	32,2	27,0	11,7	6,9	3,7

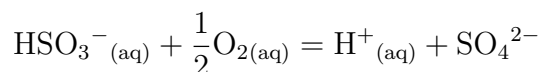
3. Montrer que les expériences n°1 et n°2 mises en œuvre permettent de valider le mécanisme postulé. Déterminer, à partir de ces résultats expérimentaux, la valeur de k .

Entraînement 4

e3a-Poytech PC 2019

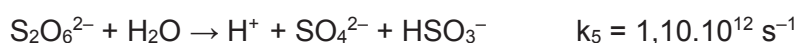
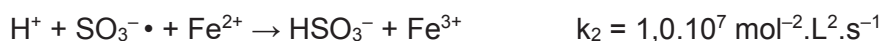
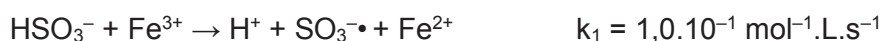
Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées. La forme hydratée du dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ est souvent notée H_2SO_3 . A pH = 5,0 (pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère) on le trouve sous forme de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- . L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} . Cette réaction entraîne l'abaissement du pH des eaux de pluie dans les régions très industrialisées. Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} par le dioxygène dissous en présence d'ions Fe^{3+} selon l'équation :



Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.

On se place à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris O_2 .



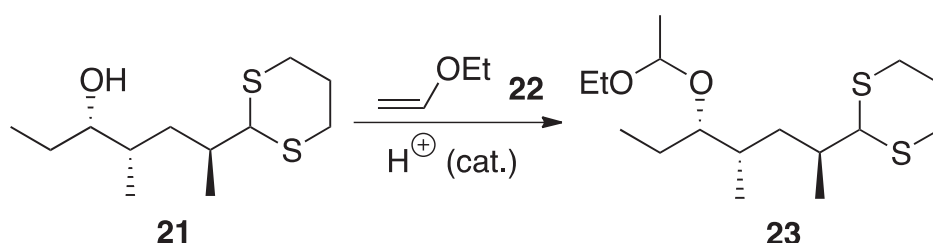
Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5 .

1. Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical $\text{SO}_5^{-\bullet}$.
2. En appliquant l'AEQS à l'ion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et aux radicaux $\text{SO}_3^{-\bullet}$ et $\text{SO}_5^{-\bullet}$ exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate SO_4^{2-}) en fonction des concentrations $[\text{O}_2]$, $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$ et des constantes de vitesse.
3. En négligeant la concentration en ion ferreux $[\text{Fe}^{2+}]$ devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

Entraînement 5

Adapté de CCINP PC 2019

On s'intéresse à une étape de la synthèse de la serricornine, phéromone sexuelle de la femelle du scarabée du tabac (*Lasioderma serricorne*), étudiée dans le but de disposer d'une alternative à l'utilisation de pesticides dans les plantations de tabac.



1. Représenter les deux carbocations qui peuvent être obtenus lorsque l'éthylvinyléther **22** est mis en présence d'un acide.
2. Indiquer le carbocation le plus stable. Justifier la réponse.
3. Sachant que la réaction est sous contrôle cinétique et que l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation et présente un état de transition tardif, indiquer si, *a priori*, la formation majoritaire du composé **23** pouvait être prévue. Justifier la réponse.

Entraînement 6

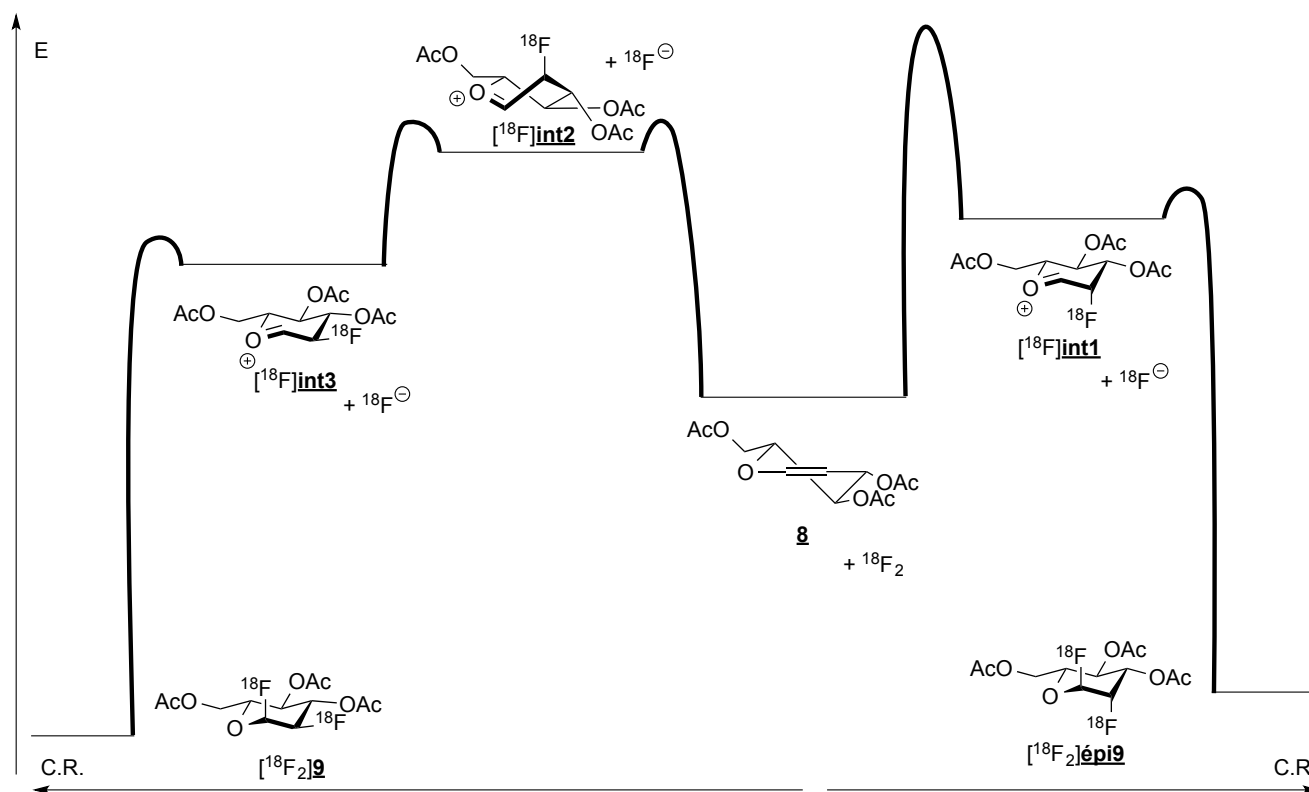
Agro-Véto 2018

Selon l'OMS, le nombre de nouveaux cas de cancer devrait augmenter d'environ 70% dans le monde au cours des deux prochaines décennies. Actuellement la détection et l'évaluation des tumeurs cancéreuses se font surtout par imagerie moléculaire, notamment par tomographie à émission de positrons (TEP). La TEP nécessite l'utilisation de sondes émettrices de positrons obtenues par radioétiquetage. Le radioétiquetage d'une molécule judicieusement conçue (appelée « précurseur ») consiste à y introduire un radionucléide émetteur de positrons pour obtenir une molécule à son tour émettrice de positrons (appelée « radiosonde »).

L'injection de ces radiosondes dans le système sanguin d'un patient entraîne leur accumulation locale par fixation au niveau des récepteurs membranaires des cellules tumorales. La TEP permet alors, grâce à la présence des radiosondes fixées au niveau de la tumeur en grande quantité, d'imager certains processus biologiques spécifiques à la maladie.

La transformation **8** → **9** est l'étape lors de laquelle le fluor radioactif est incorporé dans la molécule précurseur. Deux espèces chimiques sont alors produites : le composé désiré $^{18}\text{F}_2$ **9**, ainsi qu'un sous-produit diastéréoisomère sans utilité ici, noté $^{18}\text{F}_2$ **épi9**. La proportion obtenue de $^{18}\text{F}_2$ **9** par rapport à $^{18}\text{F}_2$ **épi9** dans le brut réactionnel est de l'ordre de 4 :1.

La formation préférentielle de $[^{18}\text{F}_2]\underline{\mathbf{9}}$ par rapport à $[^{18}\text{F}_2]\underline{\text{épi}\mathbf{9}}$ est contrôlée par la cinétique : elle est donc liée à la différence entre les chemins réactionnels aboutissant à ces deux composés. Afin de comprendre l'origine de la formation diastéréosélective de $[^{18}\text{F}_2]\underline{\mathbf{9}}$ au cours de cette transformation, sur la figure suivante est représenté le diagramme énergétique pour les deux chemins réactionnels, correspondant à l'attaque du composé $\underline{\mathbf{8}}$ sur $^{18}\text{F}_2$ par la face "du dessus" (aboutissant à $[^{18}\text{F}_2]\underline{\mathbf{9}}$) ou "du dessous" (aboutissant à $[^{18}\text{F}_2]\underline{\text{épi}\mathbf{9}}$) du plan moyen de $\underline{\mathbf{8}}$.



1. À l'aide d'argument(s) cinétique(s) basé(s) sur ce diagramme énergétique, expliquer pourquoi l'action de $^{18}\text{F}_2$ sur le glucal triacétylé $\underline{\mathbf{8}}$ donne majoritairement le difluoré $[^{18}\text{F}_2]\underline{\mathbf{9}}$.
2. Énoncer le postulat de Hammond. Déterminer le résultat de son application à cette transformation en matière de stéréosélectivité. Proposer un commentaire sur l'adéquation ou l'inadéquation avec les observations expérimentales à l'aide d'arguments physiques.

Entraînement 7

Centrale-Supélec PC 2020

Sous le terme biomimétisme sont regroupées toutes les ingénieries inspirées du vivant. Il ne s'agit pas de copier le vivant mais bien de s'inspirer des solutions inventées par la nature et sélectionnées au cours de milliards d'années d'évolution, et d'en transposer les principes ou processus. Pour relever les défis liés à la transition écologique et énergétique et réduire les coûts environnementaux, les chimistes mettent au point des alternatives aux processus industriels actuellement utilisés en concevant, par exemple, des catalyseurs bio-inspirés. L'objectif de cette partie est d'étudier une réaction dans laquelle intervient la 2-hydroxypyridine (écrite de manière simplifiée HP), catalyseur bifonctionnel dont l'activité catalytique est très proche de celle des enzymes.

La réaction étudiée est la substitution nucléophile aromatique du fluor par la pipéridine, notée **Pip**, sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonnitrile $\underline{\mathbf{3}}$ dans le chloroforme à $25\text{ }^\circ\text{C}$. L'équation modélisant la substitution est donnée figure 7.

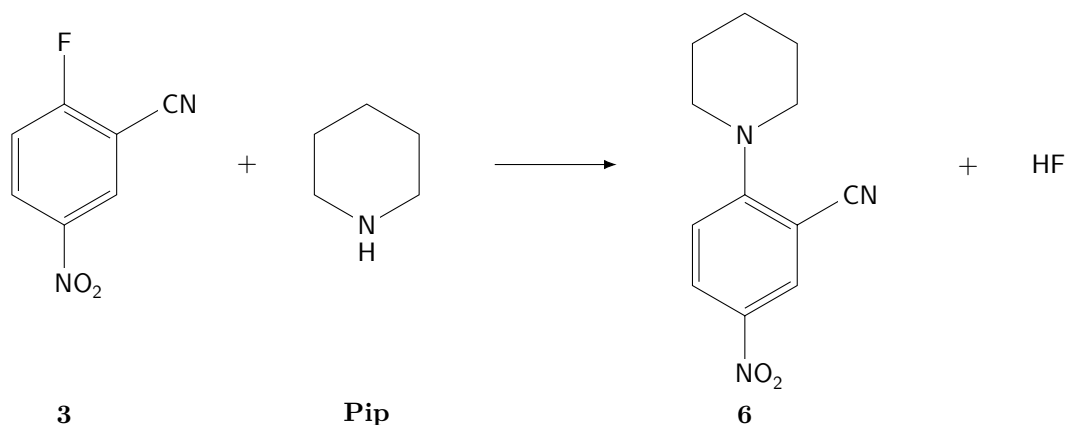


Figure 7 Substitution du fluor par la pipéridine

Cette réaction de substitution procède d'un mécanisme d'addition-élimination. Deux mécanismes compétitifs entrent simultanément en jeu : le premier (mécanisme A, figure 8) ne fait pas intervenir le catalyseur HP, contrairement au second (mécanisme B, figure 9). Les constantes de vitesses k_i correspondent aux différents actes élémentaires dont les molécularités sont indiquées. **IR** représente un intermédiaire réactionnel.

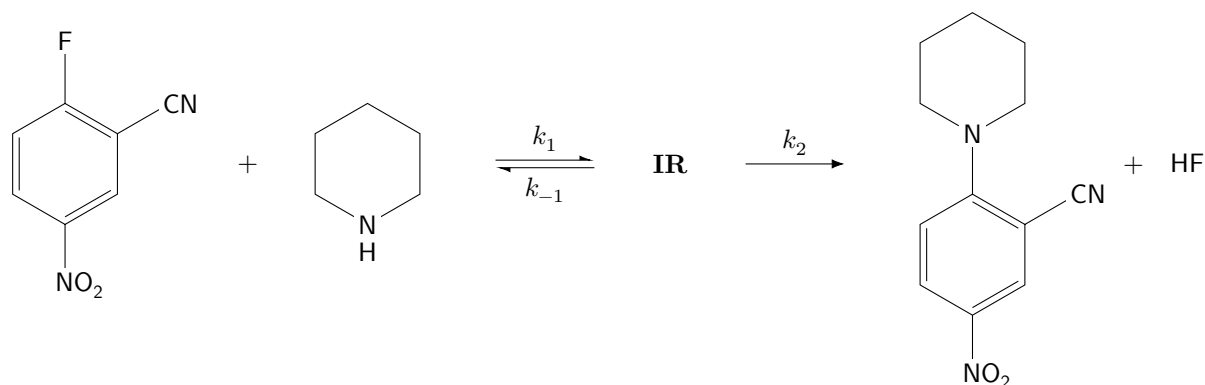


Figure 8 Mécanisme A

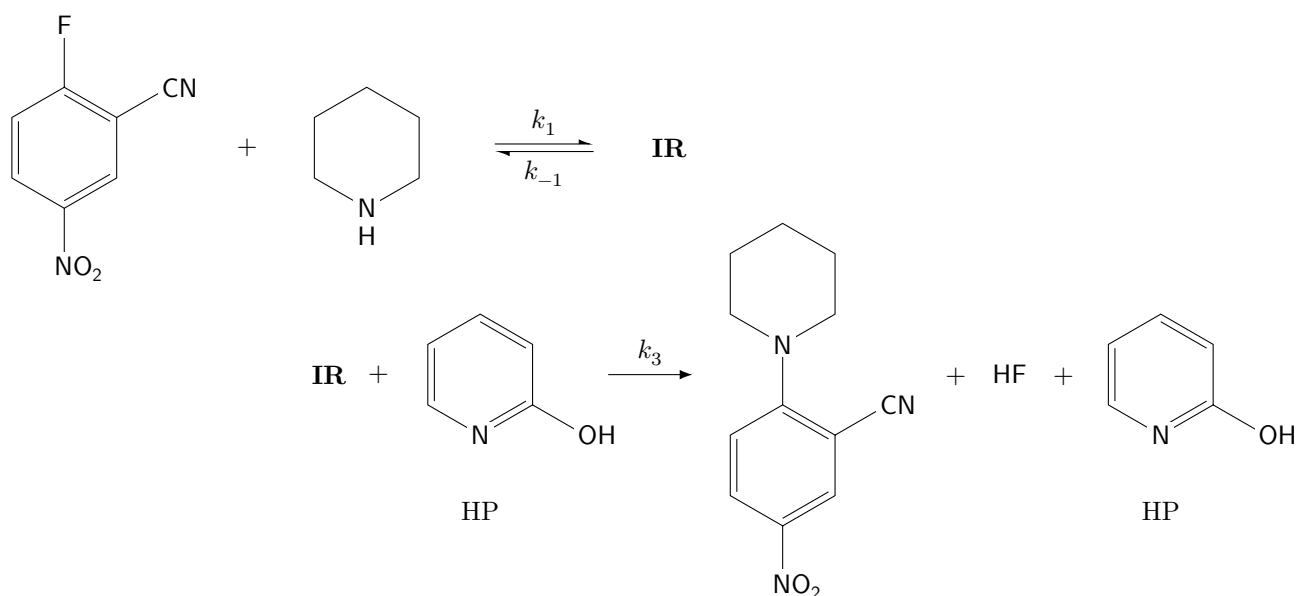


Figure 9 Mécanisme B

1. Montrer que, moyennant certaines hypothèses, la vitesse de cette réaction s'exprime sous la forme $v = k_{\text{app}}[\mathbf{3}][\mathbf{Pip}]$. On appliquera notamment l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire **IR** pour les deux mécanismes et on exprimera k_{app} en fonction des constantes de vitesse et de $[\text{HP}]$, la concentration en catalyseur bifonctionnel HP.
2. Montrer que, selon les valeurs du rapport $\frac{k_{-1}}{k_2+k_3[\text{HP}]}$, le catalyseur HP est efficace ou pas.
3. Expliquer comment le tracé du graphe $k_{\text{app}} = f([\text{HP}])$ permet d'accéder à l'efficacité du catalyseur, c'est-à-dire au rapport $\frac{k_3}{k_2}$.

Le suivi cinétique de cette substitution nucléophile aromatique s'effectue par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 370 nm où seul le produit **6** absorbe. On mélange, dans une cuve d'un spectrophotomètre thermostaté à 25 °C, 1 mL de la solution chloroformée de **Pip** à la concentration $[\mathbf{Pip}]_0 = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, une quantité de HP variable puis on ajoute 1 mL de la solution chloroformée de **3** à $2,67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en déclenchant le chronomètre. On relève les valeurs d'absorbance A du mélange toutes les 30 secondes pendant une heure. On obtient alors le graphe de la figure 10 représentant l'évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 370 nm.

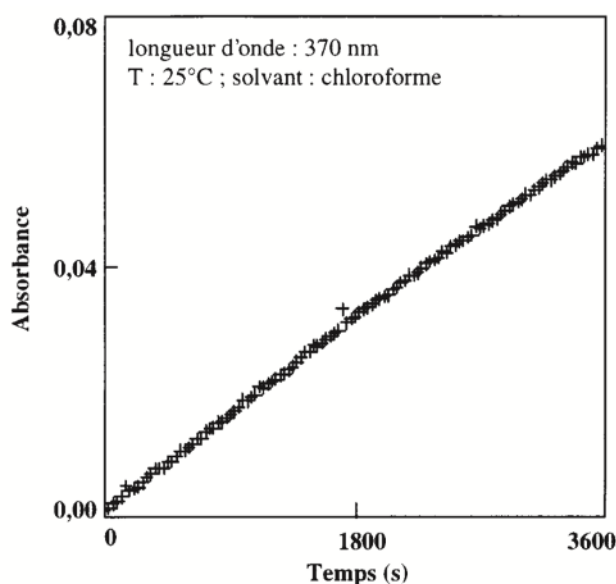


Figure 10 Évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 370 nm et 25 °C

4. Montrer qu'en début de réaction, les modèles mécanistiques prévoient l'expression de l'évolution temporelle de l'absorbance suivante : $A = k_{\text{app}}[\mathbf{Pup}]_0 A_{\text{fin}} t$.
5. Cette étude expérimentale permet-elle de valider la loi de vitesse établie précédemment ?

Entraînement 8

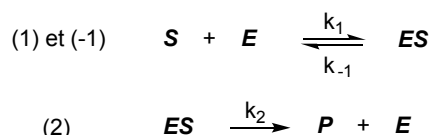
Agro-Véto 2022

Le palatinose est un isomère naturel du saccharose (ou sucrose). Dégradés plus lentement que le saccharose, ce composé et l'isomalt, produit issu de sa réduction, peuvent être utilisés par les personnes atteintes de diabète pour limiter et différer le pic glycémique consécutif à la prise de sucre. Leur plus grande stabilité en milieu acide et leur caractère moins hygroscopique en font également des sucres de choix en pâtisserie, ou dans l'industrie agroalimentaire.

Le palatinose est préparé à partir du saccharose par une réaction d'isomérisation catalysée par une enzyme appelée sucrose isomérase, produite par des bactéries. Le processus a pu être optimisé à l'échelle industrielle. Cette réaction d'isomérisation fait encore aujourd'hui l'objet de

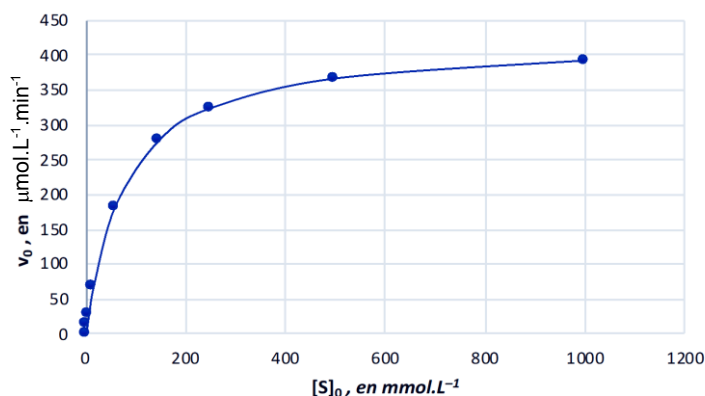
vives recherches afin d'optimiser la production de palatinose et d'en limiter les sous-produits. L'aspect cinétique est ainsi crucial et les sucrose isomérases, une fois isolées et purifiées à partir de bactéries clonées, ont pu être confrontées au modèle cinétique de deux scientifiques pionnières, Leonor Michaelis et Maud Menten.

Dans ce modèle, le saccharose (**S**) réagit avec l'enzyme (**E**) pour conduire à un intermédiaire appelé complexe enzyme-substrat (**ES**) selon deux actes élémentaires opposés de constantes cinétiques k_1 et k_{-1} . Le complexe **ES** donne ensuite par un processus irréversible de constante cinétique k_2 le palatinose (**P**) et l'enzyme (**E**) libérée. On note v_1 , v_{-1} et v_2 les vitesses volumiques des actes élémentaires (1), (-1) et (2).



On note $[X]$ la concentration molaire volumique de l'espèce X dans le milieu réactionnel à l'instant t , et $[X]_0$ cette concentration à l'instant initial. On note v la vitesse volumique de la réaction d'isomérisation, définie comme étant la vitesse volumique de formation du palatinose **P**.

Une équipe de recherche australienne a publié en 2005 un article² consacré notamment à l'étude des propriétés cinétiques de la sucrose isomérase extraite du microorganisme *Klebsiella planticola* UQ14S. L'évolution de la vitesse initiale de la réaction d'isomérisation en fonction de la concentration initiale en saccharose a pu être étudiée en faisant varier la concentration initiale en saccharose et en mesurant la vitesse initiale de la réaction par chromatographie. Les vitesses initiales (notées v_0) sont exprimées en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, les concentrations initiales en saccharose en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, ramenées à 1 mg d'enzyme. Le milieu est tamponné à $\text{pH} = 6$ et la température est de 30°C .



1. Préciser à quelle(s) condition(s) l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) peut être appliquée au complexe enzyme-substrat **ES**.
2. Établir une relation simple reliant les grandeurs $[E]_0$, $[E]$ et $[ES]$.
3. Montrer que dans les conditions énoncées précédemment, la vitesse volumique initiale v_0 se met sous la forme :

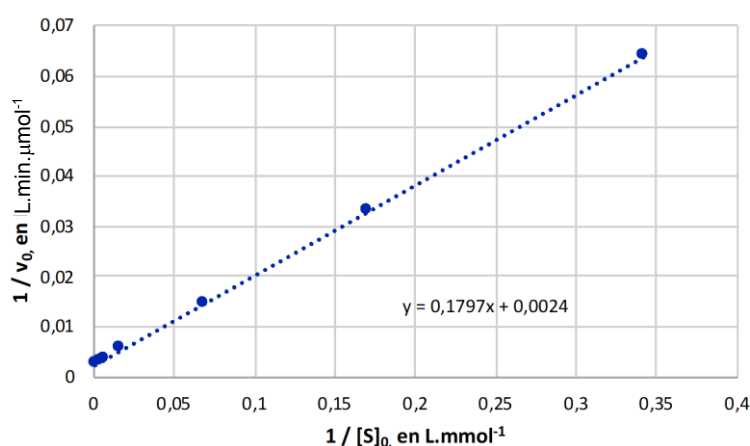
$$v_0 = \left(\frac{d[\mathbf{P}]}{dt} \right)_0 = \frac{v_{\max} \times [\mathbf{S}]_0}{K_M + [\mathbf{S}]_0}$$

On donnera l'expression des constantes v_{\max} et K_M en fonction de $[E]_0$ et des constantes cinétiques.

2. *Applied and environmental microbiology*, **2005**, 1581–1590

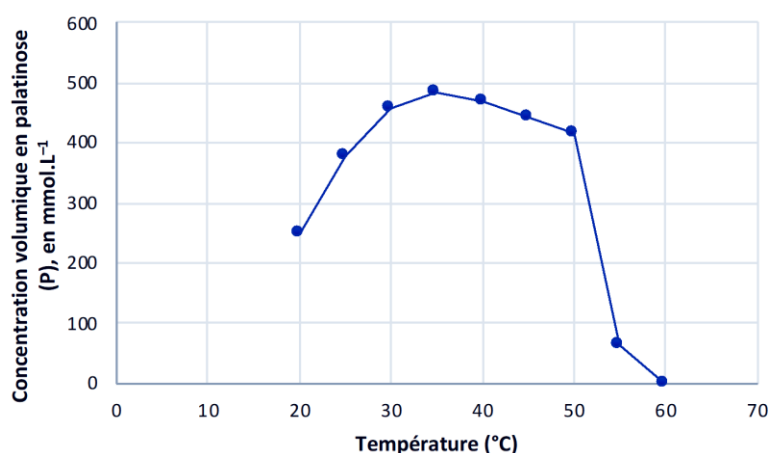
- Interpréter qualitativement la grandeur v_{\max} . On pourra étudier un cas limite. Pour quelle concentration $[S]_0$ la vitesse initiale vaut-elle la moitié de la vitesse v_{\max} ?
- Après avoir reproduit l'allure de la courbe de la figure précédente sur la copie, y placer les grandeurs v_{\max} et K_M . Interpréter qualitativement le fait qu'une enzyme soit dite « avoir une forte affinité pour son substrat » lorsque la grandeur K_M est faible.

Traditionnellement, les données cinétiques sont exploitées en traçant la courbe de Lineweaver-Burk, représentant l'évolution de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[S]_0}$. Dans le cadre de l'étude de la sucrose isomérase, cette courbe et sa modélisation par une fonction affine sont représentées dans la figure suivante, avec $\frac{1}{v_0}$ en $L \cdot \min \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ et $\frac{1}{[S]_0}$ en $L \cdot \text{mmol}^{-1}$.



- Exploiter la courbe de Lineweaver-Burk et évaluer les constantes v_{\max} et K_M .

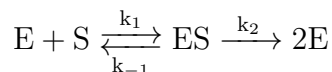
Les auteurs ont également évalué l'influence de la température sur l'activité catalytique de la sucrose isomérase lors de la conversion du saccharose en palatinose. La réaction est réalisée en solution aqueuse tamponnée à $pH = 6$, pour une concentration molaire volumique en saccharose égale à $584 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration en palatinose est évaluée au bout de 10 minutes de réaction et son évolution en fonction de la température est représentée figure suivante.



- Commenter l'allure générale la courbe de la figure précédente et interpréter le comportement de l'enzyme à haute et basse température.

Entraînement 9*G2E 2022, plus original*

Dans cette partie, on s'intéresse à la cinétique associée au développement des bactéries et on se propose d'étudier le modèle de J. Monod. On notera par S le substrat disponible pour la croissance et par E la bactérie étudiée. On suppose alors que le mécanisme de croissance suit les étapes suivantes :



ES est un complexe entre la bactérie et son substrat. On peut comprendre ce mécanisme en le comparant au modèle de Michaelis-Menten, à ceci près que le produit formé est la bactérie elle-même.

1. Exprimer la vitesse de disparition du substrat S en fonction des vitesses des étapes élémentaires.
2. En appliquant l'AEQS au complexe ES, montrer que la vitesse de disparition du substrat S est égale à la vitesse de l'étape 2.

On admettra que la conservation de la quantité totale de matière s'écrit à tout instant :

$$[E] + [S] + 2[ES] = [N]_0$$

avec $[N]_0$ une constante que l'on considère comme un paramètre du problème.

3. Montrer que $[ES] = \frac{[N]_0[S] - [S]^2}{2[S] + K_M}$ en précisant l'expression de K_M en fonction des constantes cinétiques des étapes du mécanisme proposé.
4. En déduire l'expression de la vitesse de disparition du substrat S en fonction de k_2 , $[N]_0$, $[S]$, et K_M .

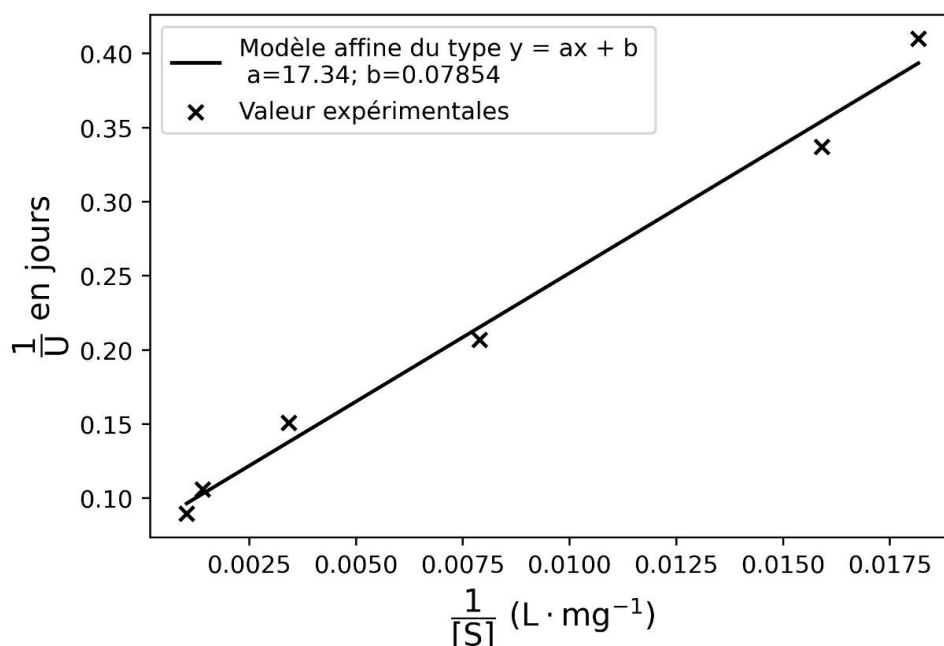
On définit $[B]$ la totalité de la biomasse présente dans le milieu comme $[B] = [E] + 2[ES]$. Il est possible de suivre expérimentalement l'évolution temporelle de $[B]$ dans le milieu réactionnel. En définissant la grandeur $U = \frac{1}{[B]} \times \frac{d[B]}{dt}$, et en se servant de l'expression de la vitesse de disparition du substrat, un développement théorique non détaillé ici permet d'arriver à la relation :

$$\frac{1}{U} = \frac{2}{k_2} + \frac{K_M}{k_2} \times \frac{1}{[S]}$$

L'étude de bactéries décomposant l'acide acétique a été menée. La concentration initiale en acide acétique, qui est le substrat, est de $1,568 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le tracé de $\frac{1}{U} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ est donné ci-dessous. Les points expérimentaux ont été modélisés par une relation affine du type $y = a \cdot x + b$ qui est tracée sur le même graphique, page suivante.

La valeur de k_2 peut être reliée, dans le cadre de ce modèle et en début de croissance uniquement, au temps de doublement des bactéries T_D grâce à la relation : $T_D = \frac{2 \ln(2)}{k_2}$. Cette relation nécessite l'approximation $K_M \ll 2[S]$.

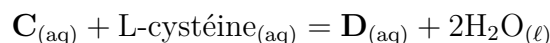
5. Estimer au bout de combien de temps on peut considérer que la quantité de bactérie utilisée a doublé.
6. Évaluer la validité de l'approximation réalisée (un argument numérique est attendu dans la réponse), puis critiquer le résultat obtenu à la question précédente.



Entraînement 10

Légèrement adapté de X-ENS-ESPCI PC 2020, plus exotique

La molécule **D**, appartenant à la famille des "complexes", est formée à partir d'un autre complexe **C**, selon la réaction d'équation :



La cinétique de formation du complexe **D** est suivie par spectroscopie UV-visible. La longueur d'onde d'étude est de 240 nm, longueur d'onde à laquelle les complexes **C** et **D** absorbent tous les deux. À cette longueur d'onde, on notera ε_C le coefficient d'absorption molaire du complexe **C** et ε_D celui du complexe **D**.

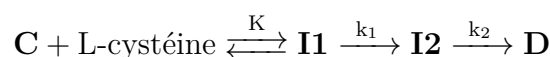
La figure en fin d'énoncé représente les résultats du suivi dans le cas où la concentration initiale en **C** est $[C]_0 = 1,50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et celle en L-cystéine est $[L\text{-cystéine}]_0 = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le graphique représente l'évolution de la grandeur $\ln(A_\infty - A)$ en fonction du temps, où A_∞ représente l'absorbance de la solution à un temps infini et A celle de la solution à un instant t . La droite en pointillés est un ajustement linéaire des données sur l'intervalle 60-90 minutes.

1. Comparer les valeurs initiales des concentrations et en déduire une approximation raisonnable.

L'approximation ainsi déterminée pourra être faite dans toute la suite du problème.

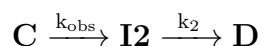
2. En exploitant la figure, montrer que la transformation $C \rightarrow D$ n'est pas un acte élémentaire.

On admet que le mécanisme réel peut s'écrire sous la forme :



On notera la constante d'équilibre de la première réaction K , et les constantes de vitesse associées aux deux étapes suivantes k_1 et k_2 .

3. Montrer que, sous des hypothèses raisonnables à expliciter, une constante apparente, notée k_{obs} et dont l'expression doit être donnée explicitement, suffit à décrire au niveau macroscopique pendant les temps courts de la réaction les deux premières étapes de cette séquence réactionnelle selon le schéma :



4. Exprimer alors l'évolution de la concentration en complexe **C** au cours du temps.
5. Établir (*et résoudre, dans l'énoncé d'origine*) l'équation différentielle décrivant l'évolution de la concentration en intermédiaire **I2** au cours du temps.

La résolution fournit :

$$[\text{I2}] = \frac{k_{\text{obs}}}{k_2 - k_{\text{obs}}} (\exp(-k_{\text{obs}}t) - \exp(-k_2t)) [\text{C}]_0$$

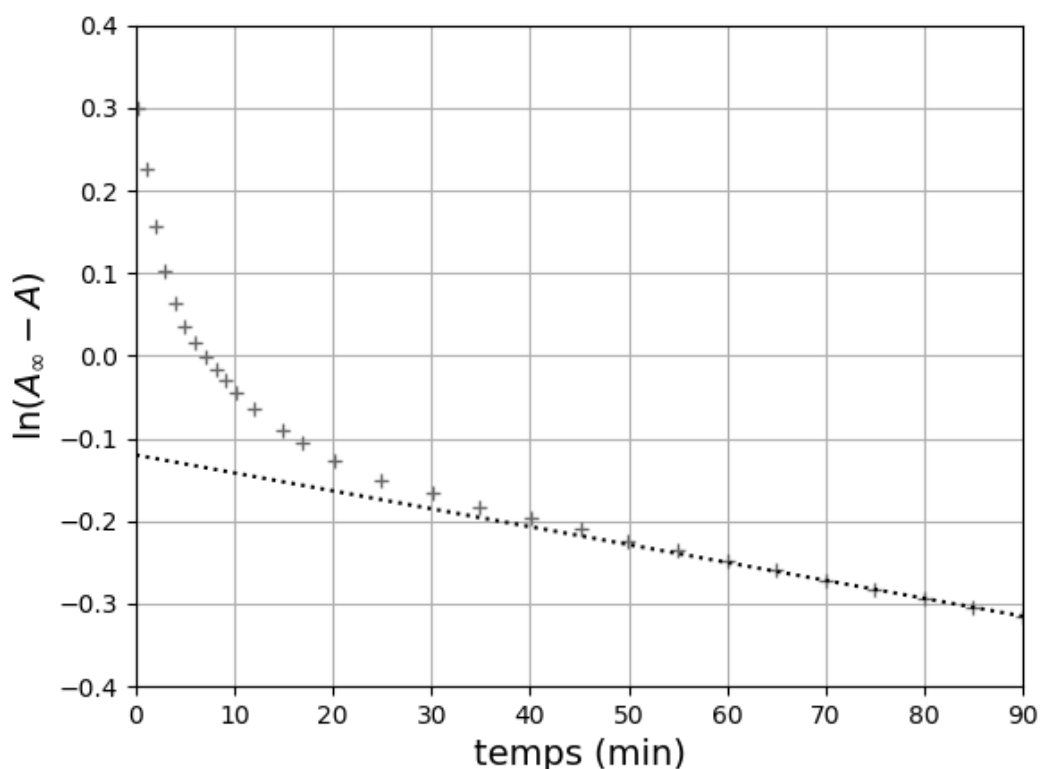
6. En déduire simplement l'évolution de la concentration en complexe **D** au cours du temps.

L'évolution de l'absorbance peut ainsi être exprimée sous la forme :

$$A_{\infty} - A = a_1 \exp(-k_{\text{obs}}t) + a_2 \exp(-k_2t)$$

dans laquelle que a_1 et a_2 ne dépendent que de constantes et de la concentration initiale en **C**. On admettra dans la suite que la constante k_2 est plus petite que la constante k_{obs} .

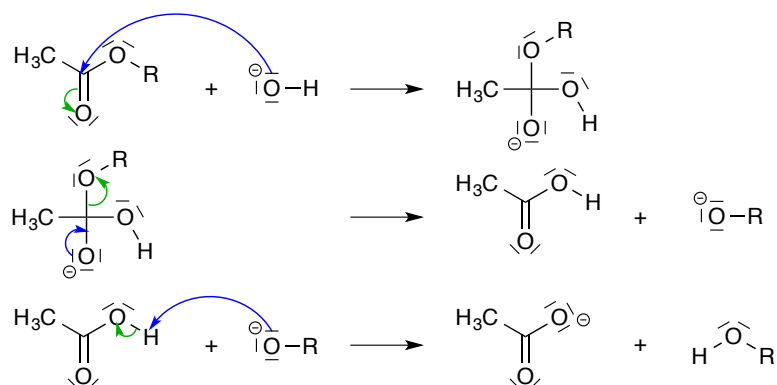
7. En supposant le modèle cinétique proposé valide et à l'aide de la figure, donner une estimation (en min^{-1} , à 30 % près) de la valeur de k_2 dans les conditions présentées.



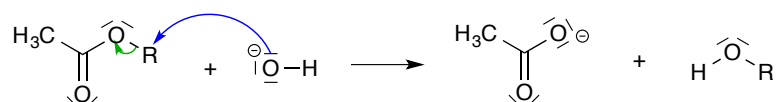
Corrections

Entraînement 1

1. L'équation-bilan de la saponification est : $\text{H}_3\text{C}-\text{COOR} + \text{HO}^- = \text{H}_3\text{C}-\text{COO}^- + \text{ROH}$.
2. Mécanisme 2 :



Mécanisme 4 :



3. D'après les flèches des mécanismes, l'oxygène de l'ion hydroxyde finit dans l'alcool pour les mécanismes 3 et 4, dans l'ion éthanoate pour les autres. Seuls les mécanismes 1 et 2 restent envisageables.
4. "Rétention de configuration" signifie que l'information stéréochimique (asymétrie d'un atome de carbone par exemple) est conservée au cours de la réaction.
5. Le mécanisme 3 passant par un carbocation pour la chaîne R il entraîne une perte de stéréochimie. En outre le mécanisme 4, de type $\text{S}_{\text{N}}2$ peut entraîner une inversion de configuration (Walden). Cela confirme le fait que seuls les mécanismes 1 et 2 sont plausibles.
6. L'ordre global est la somme des ordres partiels, qui sont les puissances des concentrations des réactifs dans la loi de vitesse.
7. La première étape étant cinétiquement déterminante, et chaque étape d'un mécanisme suivant la loi de Van't Hoff (ordre partiel = coefficient stœchiométrique), les mécanismes 1 et 3 conduisent à un ordre 1 ($v = [\text{ester}]$) quand les mécanismes 2 et 4 conduisent à un ordre 2 ($v = k[\text{ester}][\text{HO}^-]$). Seul le mécanisme 2 convient donc d'après la cinétique observée.
8. Le mécanisme 2 est donc celui qui satisfait à toutes les constatations expérimentales.

Entraînement 2

1. $v = v_b = k_b[\text{NO}][\text{NO}_3]$

2. Pré-équilibre rapide :



donc :

$$v = k_b[\text{NO}][\text{NO}_3] = k_b[\text{NO}] \frac{k_a}{k_{-a}} [\text{NO}][\text{O}_2] = \frac{k_a k_b}{k_{-a}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

soit la relation demandée avec $\gamma = \frac{k_a k_b}{k_{-a}}$, $\alpha = 2$ et $\beta = 1$.

3. Lorsque la température augmente il est probable que la constante de vitesse $k = \gamma$ augmente, selon une relation d'Arrhénius. Cependant la solubilité du dioxygène diminue, donc le terme en concentration $[\text{O}_2]$ diminue. Le sens d'évolution de la vitesse de réaction est donc difficilement prévisible.

Entraînement 3

1. La concentration d'une espèce intermédiaire formée difficilement et consommée facilement va rester faible et quasiment constante. L'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) consiste à supposer la concentration de l'intermédiaire réactionnel constante. RSOH est formé difficilement et consommé facilement donc l'AEQS peut être appliquée. RS^- est consommé difficilement alors qu'il est formé par un équilibre rapide, l'AEQS ne peut pas être appliquée.

2. Expression de la vitesse de réaction :

$$v = \frac{d[\text{RSSR}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{RSOH}][\text{RS}^-]$$

AEQS appliquée à RSOH :

$$\frac{d[\text{RSOH}]}{dt} = v_2 - v_3$$

Equilibre rapide :

$$K_{a2} = \frac{[\text{RS}^-][\text{H}^+]}{[\text{RSH}]C^\circ}$$

Vitesse de réaction :

$$v = v_3 = v_2 = k_2[\text{RS}^-][\text{H}_2\text{O}_2] = k_2[\text{H}_2\text{O}_2]K_{a2} \frac{[\text{RSH}]C^\circ}{[\text{H}^+]} = k_2K_{a2} \frac{C^\circ}{[\text{H}^+]} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{RSH}]$$

Dans un milieu tamponné $[\text{H}^+]$ est constant donc $k = k_2K_{a2} \frac{C^\circ}{[\text{H}^+]}$ est une constante.

3. Expérience n°1 : dégénérescence de l'ordre

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{RSH}] = k_{\text{app}}[\text{RSH}]$$

Loi de vitesse et intégration :

$$k_{\text{app}}[\text{RSH}] = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{RSH}]}{dt} \Rightarrow \ln([\text{RSH}]) = \ln([\text{RSH}]_0) - 2k_{\text{app}}t$$

Régression linéaire : la régression linéaire de $\ln([\text{RSH}])$ en fonction du temps montre une relation affine entre ces grandeurs, d'équation $\ln([\text{RSH}]) = -9,68 \times 10^{-2}t + 3,69$. Les résidus ne suivent pas de tendance particulière, l'ordonnée à l'origine paraît cohérente avec la valeur attendue (*il faudrait des incertitudes pour pouvoir conclure précisément*). L'hypothèse de l'ordre partiel par rapport à RSH égal à 1 est donc validée.

Expérience n°2 : mélange initial stœchiométrique

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{RSH}] = k \frac{[\text{RSH}]}{2} [\text{RSH}] = \frac{k}{2} [\text{RSH}]^2$$

Loi de vitesse et intégration :

$$\frac{k}{2} [\text{RSH}]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{RSH}]}{dt} \Rightarrow \frac{1}{[\text{RSH}]} = \frac{1}{[\text{RSH}]_0} + kt$$

Régression linéaire : la régression linéaire de $\frac{1}{[\text{RSH}]}$ en fonction du temps montre une relation affine entre ces grandeurs, d'équation $\frac{1}{[\text{RSH}]} = 1,2 \times 10^{-4}t + 2,46 \times 10^{-2}$. Les résidus ne suivent pas de tendance particulière, l'ordonnée à l'origine paraît cohérente avec la valeur attendue (*il faudrait des incertitudes pour pouvoir conclure précisément*).

L'hypothèse de l'ordre global à 2, donc de l'ordre partiel 1 par rapport à H_2O_2 égal à 1 est donc validée.

La pente fournit la valeur de la constante de vitesse : $k = 1,2 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Entraînement 4

1. $\text{SO}_5^{-\bullet}$ est formé par l'étape 3 dont la constante de vitesse est 10 fois plus faible que celle de l'étape 4 qui le consomme. Sa concentration va donc rester faible, l'AEQS peut s'appliquer.
2. Application de l'AEQS :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]}{dt} &= v_4 - v_5 = 0 \\ \frac{d[\text{SO}_3^{-\bullet}]}{dt} &= v_1 - v_2 - v_3 - v_4 = 0 \\ \frac{d[\text{SO}_5^{-\bullet}]}{dt} &= v_3 - v_4 = 0 \end{aligned}$$

Vitesse de réaction :

$$v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = v_5 = v_4 = v_3 = k_3[\text{SO}_3^{-\bullet}][\text{O}_2]$$

Expression de la concentration $[\text{SO}_3^{-\bullet}]$:

$$\begin{aligned} v_1 = v_2 + 2v_3 &\Leftrightarrow k_1[\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}] = k_2[\text{H}^+][\text{SO}_3^{-\bullet}][\text{Fe}^{2+}] + 2k_3[\text{SO}_3^{-\bullet}][\text{O}_2] \\ \Leftrightarrow [\text{SO}_3^{-\bullet}] &= \frac{k_1[\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}]}{k_2[\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}] + 2k_3[\text{O}_2]} \end{aligned}$$

Soit :

$$v = k_3[\text{SO}_3^{-\bullet}][\text{O}_2] = k_3 \frac{k_1[\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}]}{k_2[\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}] + 2k_3[\text{O}_2]} [\text{O}_2] = \frac{k_1 k_3 [\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}] + 2k_3[\text{O}_2]}$$

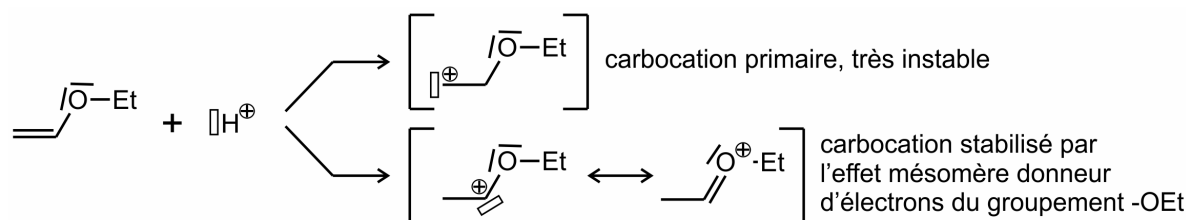
3. Si $k_2[\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}] \ll 2k_3[\text{O}_2]$:

$$v \approx \frac{k_1 k_3 [\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}][\text{O}_2]}{2k_3[\text{O}_2]} = \frac{k_1}{2} [\text{HSO}_3^-][\text{Fe}^{3+}]$$

indépendante de la concentration en dioxygène.

Entraînement 5

1. Figure de collègues de CPGE



2. Voir réponse précédente.
3. Le carbocation secondaire possède une énergie inférieure au carbocation primaire. D'après le postulat de Hammond les états de transition associés possèdent le même ordre énergétique. Sous contrôle cinétique le produit majoritaire est celui formé le plus rapidement, donc ici celui associé au carbocation secondaire, puisque l'étape de formation du carbocation est cinétiquement déterminante. Le produit majoritaire prévu est donc bien le composé **23**.

Entraînement 6

1. La barrière énergétique à franchir la plus importante est celle de la première étape, qui est donc cinétiquement déterminante. La barrière est plus faible pour atteindre $[^{18}\text{F}]\text{int2}$ que $[^{18}\text{F}]\text{int1}$. Le produit associé, $[^{18}\text{F}_2]\mathbf{9}$, sera donc majoritaire sous contrôle cinétique.
2. Le postulat de Hammond stipule que deux entités structurellement proches possèdent des énergies proches. En particulier l'état de transition est proche en énergie de l'intermédiaire réactionnel pour la première étape ici, ce qui n'est pas le cas : l'état de transition associé à $[^{18}\text{F}]\text{int2}$ est plus bas en énergie que celui associé à $[^{18}\text{F}]\text{int1}$. Cela peut s'expliquer par une moindre gêne stérique sur la face supérieure de **8**.

Entraînement 7

1. Vitesse de réaction = Vitesse de formation de **6** :

$$v = \frac{d[\mathbf{6}]}{dt} = v_2 + v_3 = k_2[\mathbf{IR}] + k_3[\mathbf{IR}][\text{HP}] = (k_2 + k_3[\text{HP}]) [\mathbf{IR}]$$

AEQS à **IR** :

$$\frac{d[\mathbf{IR}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 - v_3 = k_1[\mathbf{3}][\mathbf{Pip}] - k_{-1}[\mathbf{IR}] - k_2[\mathbf{IR}] - k_3[\mathbf{IR}][\text{HP}] = 0$$

Ainsi :

$$v = (k_2 + k_3[\text{HP}]) [\mathbf{IR}] = (k_2 + k_3[\text{HP}]) \frac{k_1[\mathbf{3}][\mathbf{Pip}]}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{HP}]} = \frac{k_1 (k_2 + k_3[\text{HP}])}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{HP}]} [\mathbf{3}][\mathbf{Pip}]$$

Soit :

$$v = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]}} [\mathbf{3}][\mathbf{Pip}] = k_{\text{app}} [\mathbf{3}][\mathbf{Pip}]$$

2. Si $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]} \gg 1$, $v = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{HP}])}{k_{-1}} [\mathbf{3}][\mathbf{Pip}]$ le catalyseur a une influence.
Si $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]} \ll 1$, $v = k_1 [\mathbf{3}][\mathbf{Pip}]$ le catalyseur n'a pas d'impact, l'étape de formation de l'intermédiaire **IR** est cinétiquement déterminante.

3. Lorsque la condition $\frac{k_{-1}}{k_2+k_3[\text{HP}]} \ll 1$ est vérifiée, $k_{\text{app}} = \frac{k_1(k_2+k_3[\text{HP}])}{k_{-1}}$. Le tracé de k_{app} en fonction de $[\text{HP}]$ fournit une droite de pente $p = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}}$ et d'ordonnée à l'origine $q = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$. Le rapport $\frac{p}{q}$ vaut donc $\frac{k_3}{k_2}$.
4. Vitesse de réaction en tenant compte de $[\text{Pip}]_0 \gg [\mathbf{3}]_0$:

$$v = -\frac{d[\mathbf{3}]}{dt} = k_{\text{app}}[\mathbf{3}][\text{Pip}] \approx k_{\text{app}}[\mathbf{3}][\text{Pip}]_0 = k'_{\text{app}}[\mathbf{3}]$$

Intégration :

$$[\mathbf{3}] = [\mathbf{3}]_0 \exp(-k'_{\text{app}}t)$$

Bilan de matière :

$$[\mathbf{6}] = [\mathbf{3}]_0 - [\mathbf{3}] = [\mathbf{3}]_0 - [\mathbf{3}]_0 \exp(-k'_{\text{app}}t) = [\mathbf{3}]_0 (1 - \exp(-k'_{\text{app}}t))$$

En début de réaction :

$$[\mathbf{6}] \approx [\mathbf{3}]_0 (k'_{\text{app}}t)$$

Alors :

$$A = \varepsilon \ell [\mathbf{6}] = \varepsilon \ell [\mathbf{3}]_0 (k'_{\text{app}}t) = \varepsilon \ell [\mathbf{6}]_{\text{fin}} (k'_{\text{app}}t) = A_{\text{fin}} k'_{\text{app}} t = A_{\text{fin}} k_{\text{app}} [\text{Pip}]_0 t$$

5. La courbe fournie semble être une droite ce qui valide la loi de vitesse précédente.

Entraînement 8

- L'AEQS peut être appliquée au complexe enzyme-substrat **ES** s'il est formé difficilement et consommé facilement.
- Par conservation de la quantité de matière totale d'enzyme : $[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{E}] + [\mathbf{ES}]$.
- Expression de la vitesse de réaction :

$$v = \frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = v_2 = k_2[\mathbf{ES}]$$

AEQS appliquée à **ES** :

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{ES}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[\mathbf{S}][\mathbf{E}] - k_{-1}[\mathbf{ES}] - k_2[\mathbf{ES}] \\ &= k_1[\mathbf{S}]([\mathbf{E}]_0 - [\mathbf{ES}]) - k_{-1}[\mathbf{ES}] - k_2[\mathbf{ES}] = 0 \end{aligned}$$

Donc :

$$v = k_2[\mathbf{ES}] = k_2 \frac{k_1[\mathbf{S}][\mathbf{E}]_0}{k_1[\mathbf{S}] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[\mathbf{S}][\mathbf{E}]_0}{[\mathbf{S}] + \frac{k_{-1}+k_2}{k_1}}$$

soit la relation demandée avec $v_{\text{max}} = k_2[\mathbf{E}]_0$ et $K_M = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1}$.

- v_{max} est la vitesse de réaction lorsque la concentration en substrat est très grande. Dans ce cas l'enzyme est quasi-exclusivement sous forme **ES**. La vitesse initiale est la moitié de la vitesse v_{max} lorsque $[\mathbf{S}]_0 = K_M$.
- v_{max} est l'asymptote horizontale. K_M s'obtient en recherchant l'abscisse telle que $v_0 = \frac{v_{\text{max}}}{2}$. Si K_M est faible la courbe atteint son asymptote pour des faibles valeurs de concentration initiale de substrat. L'enzyme réagit alors très rapidement avec son substrat ($k_1 \gg k_{-1}, k_2$).

6. Régression linéaire :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{[S]_0 + K_M}{v_{\max}[S]_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0}$$

$$\frac{1}{v_{\max}} = 0,0024 \text{ L} \cdot \text{min} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{K_M}{v_{\max}} = 0,1797 \times 10^{-3} \text{ min}$$

$$v_{\max} = 4,2 \times 10^2 \text{ mol/L} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$K_M = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. L'activité catalytique augmente lorsque la température augmente (comme pour une loi d'Arrhénius) jusqu'à 35 °C, puis elle diminue, ce qui est probablement dû à une destruction des enzymes.

Entraînement 9

- Vitesse de disparition du substrat : $v = -\frac{d[S]}{dt} = v_1 - v_{-1}$.
- AEQS appliquée à ES $\frac{d[ES]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$. Donc $v = v_1 - v_{-1} = v_2$.
-

$$v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 \Leftrightarrow k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$\Leftrightarrow k_1([N]_0 - [S] - 2[ES])[S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$\Leftrightarrow k_1([N]_0 - [S])[S] = (2k_1[S] + k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1([N]_0 - [S])[S]}{2k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{[N]_0[S] - [S]^2}{2[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

soit la relation demandée avec $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$.

- Alors $v = v_2 = k_2[ES] = k_2 \frac{[N]_0[S] - [S]^2}{2[S] + K_M}$.
- L'ordonnée à l'origine permet de déterminer k_2 : $k_2 = \frac{2}{0,07854} = 25,45 \text{ jour}^{-1}$.
Alors $T_D = \frac{2 \ln(2)}{25,45} = 5,444 \text{ jour}$.
- K_M peut être déterminée à l'aide de la pente : $K_M = 25,45 \times 17,34 = 441 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Donc $K_M = 0,441 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \ll 2[S] = 3,136 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. L'approximation est donc valide. Il n'est néanmoins pas certain que le modèle soit valide sur une durée aussi longue.

Entraînement 10

- La concentration initiale en L-cystéine étant 10 fois plus grande que celle de C, sa variation au cours de la réaction sera négligeable.

2. En supposant la transformation $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D}$ élémentaire $v = -\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = k_{\text{app}}[\mathbf{C}]$ soit $[\mathbf{C}] = [\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{app}}t)$. Alors $[\mathbf{D}] = [\mathbf{C}]_0 - [\mathbf{C}] = [\mathbf{C}]_0 (1 - \exp(-k_{\text{app}}t))$. Alors :

$$\begin{aligned} A &= \varepsilon_{\mathbf{C}}\ell[\mathbf{C}] + \varepsilon_{\mathbf{D}}\ell[\mathbf{D}] \\ &= \varepsilon_{\mathbf{C}}\ell[\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{app}}t) + \varepsilon_{\mathbf{D}}\ell[\mathbf{C}]_0 (1 - \exp(-k_{\text{app}}t)) \\ A_{\infty} &= \varepsilon_{\mathbf{D}}\ell[\mathbf{C}]_0 \\ A_{\infty} - A &= -\varepsilon_{\mathbf{C}}\ell[\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{app}}t) + \varepsilon_{\mathbf{D}}\ell[\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{app}}t) \\ &= (\varepsilon_{\mathbf{D}} - \varepsilon_{\mathbf{C}})\ell[\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{app}}t) \\ \ln(A_{\infty} - A) &= \ln((\varepsilon_{\mathbf{D}} - \varepsilon_{\mathbf{C}})\ell[\mathbf{C}]_0) - k_{\text{app}}t \end{aligned}$$

Le tracé de $\ln(A_{\infty} - A)$ en fonction du temps serait une droite, ce qui n'est pas le cas.

3. Expression de la vitesse de formation de $\mathbf{I2}$: $v_f = v_1 = k_1[\mathbf{I1}] = k_1K \frac{[\mathbf{C}][\text{L-cystéine}]}{C^{\circ}}$, et $[\text{L-cystéine}] = [\text{L-cystéine}]_0$, ce qui est équivalent du point de vue cinétique à une formation de $\mathbf{I1}$ par une étape élémentaire de la forme $\mathbf{C} \xrightarrow{k_{\text{obs}}} \mathbf{I2}$ avec $k_{\text{obs}} = k_1K \frac{[\text{L-cystéine}]_0}{C^{\circ}}$.
4. Alors $\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = -k_{\text{obs}}[\mathbf{C}]$ et $[\mathbf{C}] = [\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{obs}}t)$.
5. De même $\frac{d[\mathbf{I2}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\mathbf{C}] - k_2[\mathbf{I2}]$ soit $\frac{d[\mathbf{I2}]}{dt} + k_2[\mathbf{I2}] = k_{\text{obs}}[\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{obs}}t)$.
6. Par conservation de la quantité de matière $[\mathbf{C}] + [\mathbf{I2}] + [\mathbf{D}] = [\mathbf{C}]_0$ donc :

$$\begin{aligned} [\mathbf{D}] &= [\mathbf{C}]_0 - [\mathbf{C}] - [\mathbf{I2}] \\ &= [\mathbf{C}]_0 - [\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{obs}}t) - \frac{k_{\text{obs}}}{k_2 - k_{\text{obs}}} (\exp(-k_{\text{obs}}t) - \exp(-k_2t)) [\mathbf{C}]_0 \\ &= [\mathbf{C}]_0 - [\mathbf{C}]_0 \exp(-k_{\text{obs}}t) - \frac{k_{\text{obs}}[\mathbf{C}]_0}{k_2 - k_{\text{obs}}} \exp(-k_{\text{obs}}t) + \frac{k_{\text{obs}}[\mathbf{C}]_0}{k_2 - k_{\text{obs}}} \exp(-k_2t) \\ &= [\mathbf{C}]_0 - \frac{k_2[\mathbf{C}]_0}{k_2 - k_{\text{obs}}} \exp(-k_{\text{obs}}t) + \frac{k_{\text{obs}}[\mathbf{C}]_0}{k_2 - k_{\text{obs}}} \exp(-k_2t) \end{aligned}$$

7. Pour un temps t assez élevé, $A_{\infty} - A \approx a_2 \exp(-k_2t)$, soit $\ln(A_{\infty} - A) \approx \ln(a_2) - k_2t$. Or sur la figure pour une durée supérieure à 60 min, $\ln(A_{\infty} - A)$ est une droite. On en déduit d'après la valeur de la pente $k_2 = -\frac{-0,3 - (-0,2)}{85 - 40} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.