

# PHYSIQUE

Les parties I, II et III sont indépendantes.

## I. Notions générales en spectrophotométrie

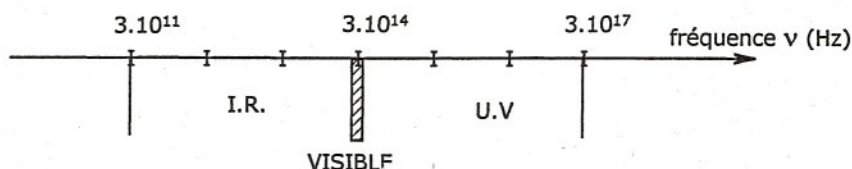
### I.1. Interaction lumière-matière

#### I.1.1. Relations fondamentales :

Un rayonnement électromagnétique monochromatique est une onde qui se caractérise au niveau temporel par sa fréquence  $\nu$  ou sa pulsation  $\omega$ .

- Rappeler la relation entre  $\nu$  et  $\omega$ . Préciser le nom usuel et le symbole des unités du système international employées.
- Donner la définition du paramètre spatial associé à ce type d'onde et appelé « longueur d'onde » et noté  $\lambda$ .
- Rappeler la relation entre la longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$  et la période temporelle du rayonnement électromagnétique, en déduire la relation entre  $\lambda_0$  et  $\lambda$ .
- Un rayonnement électromagnétique peut être également considéré comme un flux de corpuscules élémentaires appelés photons. On associe à chacun de ces photons une énergie  $\varepsilon$ . Donner la relation entre  $\varepsilon$  et  $\nu$ .  
Quel nom de physicien donne-t-on à cette relation ?  
En quelle année a-t-il reçu le prix Nobel pour ses travaux sur ce thème : 1850 ? 1918 ? 1946 ? 1982 ?

I.1.2. A partir de l'échelle en fréquence des rayonnements électromagnétiques s'étendant de l'UV, au visible et jusqu'à l'IR, établir les échelles correspondantes :



- en longueur d'onde dans le vide des ondes électromagnétiques ;
- en énergie de photons (exprimées en eV).

#### Données :

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

#### I.1.3.

- On considère une espèce chimique possédant deux niveaux d'énergie discrets  $E_1$  et  $E_2$  avec  $E_2 > E_1$ .  
Quelle est la longueur d'onde dans le vide du rayonnement électromagnétique que peut absorber l'espèce chimique pour transiter du niveau  $E_1$  vers  $E_2$  ?

- b) Associer chaque rayonnement à la (ou les) transition(s) entre niveaux d'énergie qu'il permet de réaliser :

Rayonnement
- UV
- Rayonnement visible
- Rayonnement IR

Transitions
- entre niveaux d'énergie électroniques
- entre niveaux d'énergie vibrationnels

## I.2. Principe de la mesure d'absorbance

I.2.1. La grandeur mesurée est soit l'absorbance soit la transmittance de l'échantillon, à une longueur d'onde donnée.

Définir succinctement chacune de ces grandeurs, par une relation faisant intervenir l'intensité lumineuse. On s'appuiera sur un schéma.

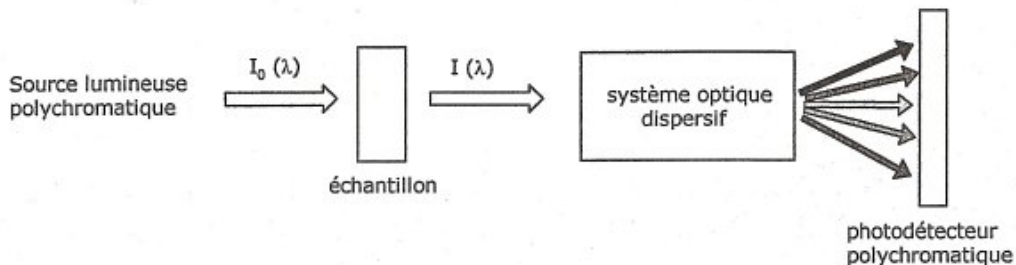
I.2.2. Donner la loi de Beer Lambert en nommant les grandeurs physiques qu'elle fait apparaître.

Préciser la dimension de chacune d'elles ainsi que le domaine de validité de la loi.

## II. Etude de quelques éléments d'un spectrophotomètre UV-Visible

Les sous parties II.1, et II.2. sont indépendantes

Le schéma de principe d'un spectrophotomètre utilisant un photodétecteur à barrettes de diodes est le suivant :



### II.1. Etude du système optique dispersif

On se propose ici d'étudier le principe de la diffraction et de la dispersion de la lumière par un réseau, élément essentiel d'un spectrophotomètre.

#### II.1.1. Observation de la dispersion

*Cette partie ne concerne que l'optique géométrique et ne nécessite aucune connaissance sur le phénomène de diffraction.*

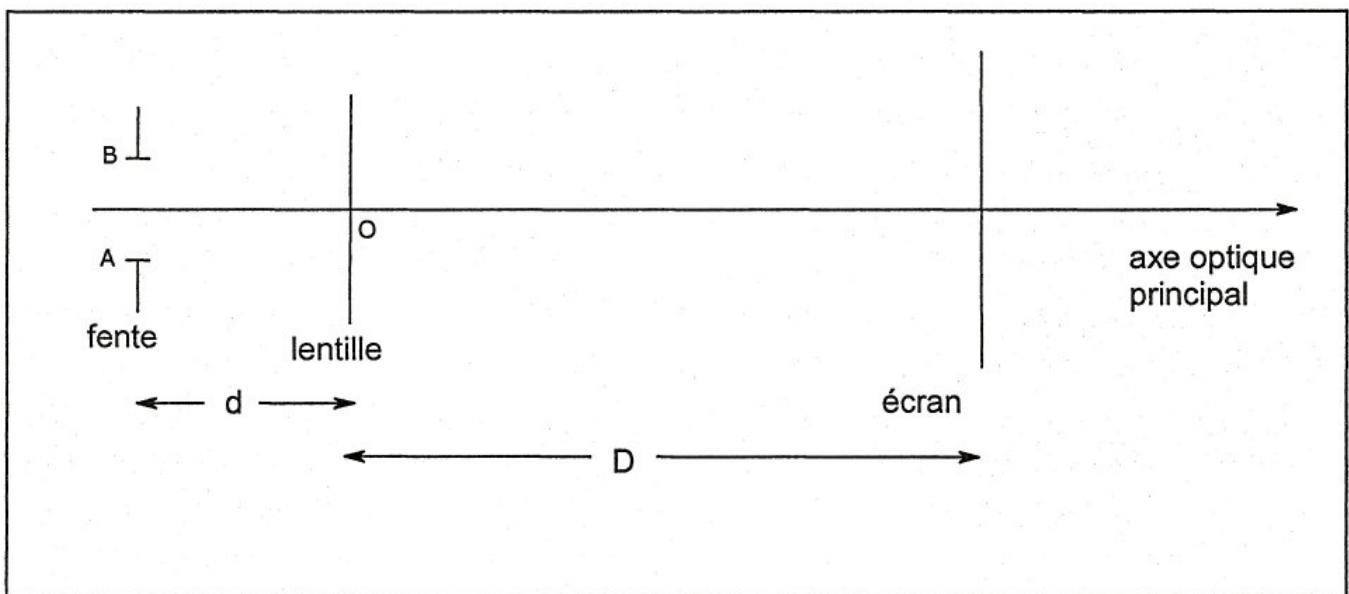
Un professeur souhaite montrer à ses élèves le phénomène de dispersion de la lumière blanche.

- a) Que souhaite-t-il faire observer à ses élèves ?  
Parmi les sources lumineuses suivantes, laquelle choisir pour mettre en évidence le phénomène ? Justifier succinctement le choix.

- ≡ Lampe à vapeur de sodium
- ≡ Laser à gaz Helium-Néon
- ≡ Lampe quartz-iode

Il commence par réaliser l'image d'une fente source AB sur un écran, à l'aide d'une lentille L de centre optique O, de distance focale  $f'$  et située à  $D \approx 2$  m de l'écran.

- b) Quel type de lentille doit-il choisir : convergente ou divergente ?  
Où faut-il placer la fente par rapport à la lentille pour que l'image soit réelle ?
- c) Reproduire le schéma ci-dessous sur la copie. Construire l'image A'B' de AB puis compléter le schéma en indiquant la position des foyers objet F et image F' principaux de la lentille sans souci d'échelle.



- d) Définir le grandissement  $\gamma$  de l'image. Donner son expression en fonction de D et d.  
Où placer la fente pour que le grandissement soit maximal ?  
En donner alors une expression approchée en fonction de D et  $f'$ .
- e) Dans les conditions du d) où le grandissement est maximal, on souhaite que ce grandissement soit, en valeur absolue, de 10.  
Quelle lentille choisir parmi les suivantes ?

Lentille	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>
Vergence	5 $\delta$	- 5 $\delta$	1 $\delta$	-0,2 $\delta$

- f) Citer deux systèmes optiques que l'on peut placer derrière la lentille pour observer le phénomène de dispersion.

### II.1.2 Diffraction d'un faisceau parallèle par un réseau

Le réseau R étudié est un réseau plan par transmission, de nombre de traits  $n$  par unité de longueur. On considère un faisceau incident **monochromatique** de longueur d'onde  $\lambda$ , frappant le réseau en incidence normale. Le faisceau est diffracté dans toutes les directions. Il est reçu sur une lentille mince convergente de distance focale  $f'$ .

- Quel est le pas  $a$  du réseau (distance entre deux traits) ?
- On considère que le système optique, centré autour d'un axe horizontal perpendiculaire au réseau, est éclairé dans les conditions de Gauss. Définir ces conditions et en donner les conséquences.

Sur le document réponse, on a représenté les rayons diffractés faisant un angle  $\theta$  avec l'horizontale.

- Compléter la figure du document réponse en indiquant la marche des rayons après traversée de la lentille.
- Les rayons diffractés dans la direction  $\theta$  convergent, après la lentille, en un point M. Déterminer sa position  $y_M$  sur l'axe ( $F'y$ ) en fonction de  $f'$  et  $\theta$ .

### II.1.3. Interférences des rayons diffractés

- Déterminer la différence de marche  $\delta$  entre les rayons 1 et 2 après la traversée du réseau.  
Pourquoi cette différence de marche est-elle conservée après le passage des rayons par la lentille ?
- Que peut-on dire de la différence de marche entre deux rayons quelconques diffractés dans la direction  $\theta$  ?
- A quelle condition sur  $\delta$  et  $\lambda$ , puis sur  $\theta$ ,  $a$  et  $\lambda$ , les rayons diffractés dans la direction  $\theta$  interfèrent-ils de manière constructive en M ? On fera intervenir l'ordre d'interférence  $k$ .
- Déterminer les valeurs possibles de  $k$  dans les conditions suivantes :  $\lambda = 600 \text{ nm}$ ,  $n = 500 \text{ traits.mm}^{-1}$ .
- Qu'observerait-t-on sur un écran placé dans le plan focal image de L si  $n = 500$  traits par mm,  $\lambda = 600 \text{ nm}$  et  $f' = 1,00 \text{ m}$  ? On décrira la figure avec précision (couleurs, distance).

### II.1.4. Eclairage en lumière polychromatique

Le réseau est éclairé en lumière polychromatique. On considère ici les interférences observées à l'ordre 1. Les notations utilisées en II.1.2. et II.1.3. sont conservées.

- Calculer numériquement les angles  $\theta_v$  et  $\theta_r$  des rayons correspondant respectivement aux radiations violettes ( $\lambda_v = 400 \text{ nm}$ ) et rouge ( $\lambda_r = 800 \text{ nm}$ ) interférant de manière constructive à l'ordre 1.
- Sur quelle distance le spectre visible d'ordre 1 s'étalera-t-il dans le plan focal image de la lentille ?

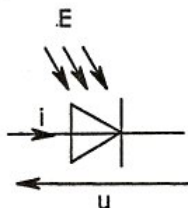
**Données :**

$$n = 500 \text{ traits.mm}^{-1} ;$$
$$f' = 1,00 \text{ m}$$

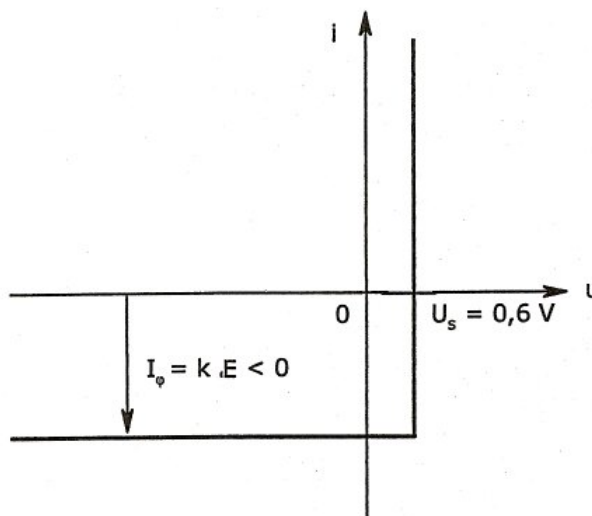
## II.2. Détection du signal lumineux

La barrette de diodes du capteur est constituée de photodiodes.

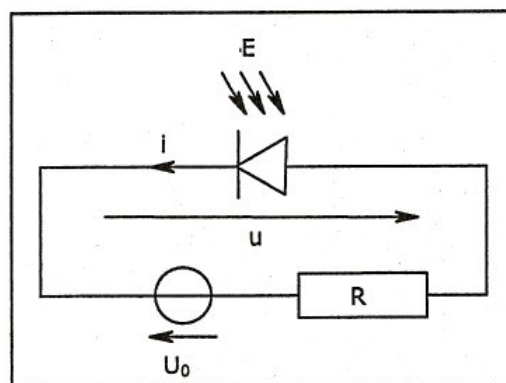
La figure ci-contre présente une modélisation très simple de la caractéristique tension-courant d'une photodiode pour la convention suivante :



L'intensité  $I_\phi < 0$ , appelée courant inverse, est proportionnelle à l'éclairement  $E$  qui irradie la photodiode.



Pour utiliser la photodiode en capteur, on l'alimente de manière à ce qu'elle soit polarisée en inverse ( $u < 0$ ;  $i < 0$ ). Le circuit est représenté sur la figure ci contre.



- Reproduire sur la copie l'allure de la caractéristique de la diode. Superposer la caractéristique  $i(u)$  du générateur de Thévenin ( $U_0, R$ ) branché aux bornes de la diode de manière à ce que le point de fonctionnement du circuit soit bien dans la zone de polarisation de la diode. (On respectera les conventions de la figure)
- Montrer que, pour que la diode fonctionne bien en polarisation inverse, la résistance  $R$  doit être inférieure à une valeur limite  $R_{lim}$  que l'on exprimera en fonction des données ( $U_0, k, E$ ).
- Déterminer la valeur numérique de  $R_{lim}$  pour un éclairement  $E$  de  $0,20 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

### Données :

$$k = 50 \mu\text{A.mW}^{-1}.\text{cm}^2$$

$$U_0 = 5,0 \text{ V}$$

### III. Modélisation simple de l'interaction-lumière matière en spectrophotométrie IR

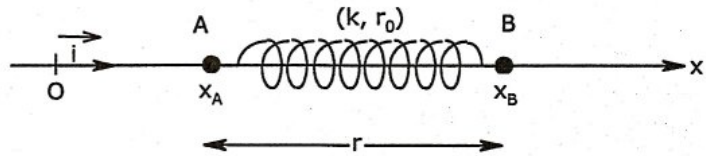
#### III.1. Modèle harmonique de la vibration de valence

On étudie un modèle très simple de liaison covalente polaire entre deux atomes A et B :

A et B sont assimilables à deux points matériels de masse respectives  $m_A$  et  $m_B$  liés par un ressort de constante de raideur  $k$ , de longueur au repos  $r_0$ .

A et B coulissent sans frottement sur un axe horizontal. Ils sont repérés sur cet axe par leurs abscisses respectives  $x_A$  et  $x_B$ .

On note  $r = x_B - x_A$  la longueur du ressort



A  $t = 0$ , on écarte A et B de manière à ce que  $r = r_m$ , on lâche ensuite les masses sans vitesses initiales. On s'intéresse à l'évolution de  $r$  en fonction du temps.

III.1.1. Faire le bilan des forces exercées sur A puis B.

III.1.2. En appliquant la relation fondamentale de la dynamique, montrer que l'équation différentielle vérifiée par  $r = x_B - x_A$  peut se mettre sous la forme :

$$\ddot{r} + \Omega_0^2 r = \Omega_0^2 r_0$$

$\Omega_0$  est une constante, que l'on exprimera en fonction de  $m_A$ ,  $m_B$  et  $k$  et dont on donnera la dimension.

III.1.3. Résoudre l'équation différentielle pour établir l'expression de  $r$  en fonction du temps en tenant compte des conditions initiales.

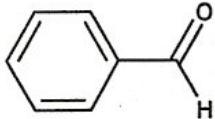
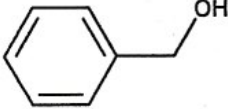
III.1.4. Lorsqu'un rayonnement IR de pulsation  $\omega$  interagit avec une liaison polaire A-B, le ressort modélisant la liaison décrit des oscillations forcées, à la pulsation  $\omega$ , et absorbe pour ce faire, l'énergie du rayonnement lumineux.

Lorsque  $\omega = \Omega_0$ , l'absorption est maximale et se traduit, sur un spectre, par une faible transmittance. Les oscillations alors observées sont appelées vibrations de valence de la liaison A-B.

On a relevé sur les spectres IR du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique des bandes de forte absorbance correspondant à la vibration de valence de la liaison CO. Le tableau suivant donne les valeurs des nombres d'onde  $\sigma_{CO}$  de ces bandes. On rappelle que le nombre d'onde  $\sigma$  est défini comme l'inverse de la longueur d'onde

$$\left(\sigma = \frac{1}{\lambda}\right).$$

Calculer la constante de raideur du ressort modélisant la liaison CO dans les deux cas. Commenter.

nom	formule	$\sigma_{CO}^*$
benzaldéhyde		1703 $\text{cm}^{-1}$
alcool benzylique		1023 $\text{cm}^{-1}$

**Données :**

$$M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Constante d'Avogadro } N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

# CHIMIE

Les parties I et II sont indépendantes.

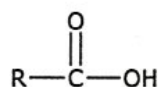
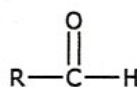
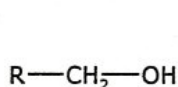
## I. Application de la spectrophotométrie IR en chimie

Dans cette partie, on étudie quelques réactions d'oxydo-réduction en chimie organique. La spectroscopie IR sera utilisée comme outil pour déterminer la structure des molécules organiques.

### I.1. De l'alcool primaire à l'acide carboxylique.

#### I.1.1. Couples rédox

- a) Nommer la fonction chimique présente dans les molécules symbolisées de la manière suivante où R représente un groupe alkyle.



- b) Ecrire deux demi équations rédox mettant en jeu ces différentes espèces. Préciser, à chaque fois, le rôle oxydant ou réducteur de chaque molécule.

- c) Quelle particularité de l'espèce  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  met-on en évidence ?

- d) Les spectres IR des molécules précédentes pour lesquelles R est le groupe  $\text{CH}_3$ , sont représentés en annexe. Attribuer à chacune des molécules son spectre IR en s'appuyant sur des bandes d'absorption bien choisies. (On pourra s'aider de la table reproduite en annexe, donnant les nombres d'onde des vibrations de valence des liaisons les plus courantes)

#### I.1.2. Oxydation de l'alcool benzylique.

- a) Une réaction couramment réalisée au lycée est l'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque.  
Quel réactif courant utilise-t-on au lycée pour effectuer cette réaction ?  
Ecrire le bilan de la réaction.
- b) La réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque est effectuée à reflux du solvant. Présenter un schéma légendé du montage à reflux.
- c) L'acide benzoïque synthétisé est en général purifié par recristallisation. Le solvant de recristallisation est l'eau.  
Expliquer succinctement le principe d'une recristallisation et décrire le protocole opératoire à mettre en œuvre.
- d) Quelle caractérisation simple peut-on effectuer pour vérifier la pureté de l'acide benzoïque synthétisé ?
- e) Citer une utilisation courante de l'acide benzoïque.

L'oxydation douce de l'alcool primaire à l'aldéhyde peut être réalisée en utilisant le complexe  $\text{CrO}_3$  / pyridine. L'espèce active est le trioxyde de chrome et on considèrera, pour simplifier, qu'il appartient au couple rédox  $\text{CrO}_3$  /  $\text{CrO}_2$ .



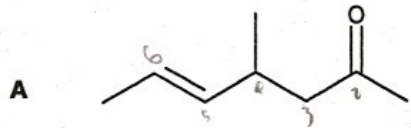
- f) Le chrome a un numéro atomique de 24.  
Donner sa configuration électronique, sa place dans la classification périodique, ainsi que la configuration électronique de  $\text{Cr}^{6+}$ .
- g) Donner le nombre d'oxydation du chrome dans  $\text{CrO}_3$ .  
L'utilisation d'un tel oxydant est proscrite au lycée. Pourquoi ?
- h) Ecrire le bilan de l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par le trioxyde de chrome.

## I.2. Réduction de la fonction carbonyle par le dihydrogène

A température suffisamment élevée et sous une pression de plusieurs bars, en présence d'un catalyseur, les fonctions carbonyles peuvent être réduites en alcools par le dihydrogène.

- a) Ecrire le bilan de cette réaction dans le cas de la propanone.

Ce traitement n'est pas sélectif et réduit également les liaisons  $\text{C}=\text{C}$ . On envisage cette dihydrogénation catalytique sur la molécule **A** suivante :



- b) Nommer cette molécule.
- c) Donner la représentation topologique du produit **B** de la dihydrogénation catalytique de la molécule **A**.

## II. Application de la spectrophotométrie UV-Visible en chimie

### II.1. Utilisation à des fins analytiques

Dans cette partie, on se propose d'étudier le dosage par étalonnage des ions  $\text{SCN}^-$  présents dans la salive. Les ions thiocyanates  $\text{SCN}^-$  sont des produits du catabolisme de l'acide cyanhydrique  $\text{HCN}$  présent dans la fumée de cigarette. Ce sont des marqueurs biologiques du tabagisme.

**II.1.1.** Les ions thiocyanate forment un complexe coloré avec les ions ferriques : le complexe  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

- a) Donner le nom du complexe en nomenclature officielle.
- b) Donner le schéma de Lewis de l'ion  $\text{SCN}^-$ , les atomes étant liés dans cet ordre. Si plusieurs formules mésomères sont possibles, on les indiquera.

### II.1.2.

- a) Déterminer la concentration en complexe  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  obtenue lorsqu'on réalise une solution de nitrate ferrique ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) à  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et de thiocyanate de potassium à la même concentration.

Donnée : pour l'ion  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$   $\text{pKd} = 2,2$  où  $\text{Kd}$  est la constante de dissociation.

b) On considère une solution de concentration initiale  $c_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en ion  $\text{SCN}^-$  et  $y.c_0$  en ions ferriques.

Quelle valeur donner à  $y$  pour que, à l'équilibre, 99% des ions  $\text{SCN}^-$  soient complexés ?  $\wedge$

### II.1.3. Gamme d'étalonnage

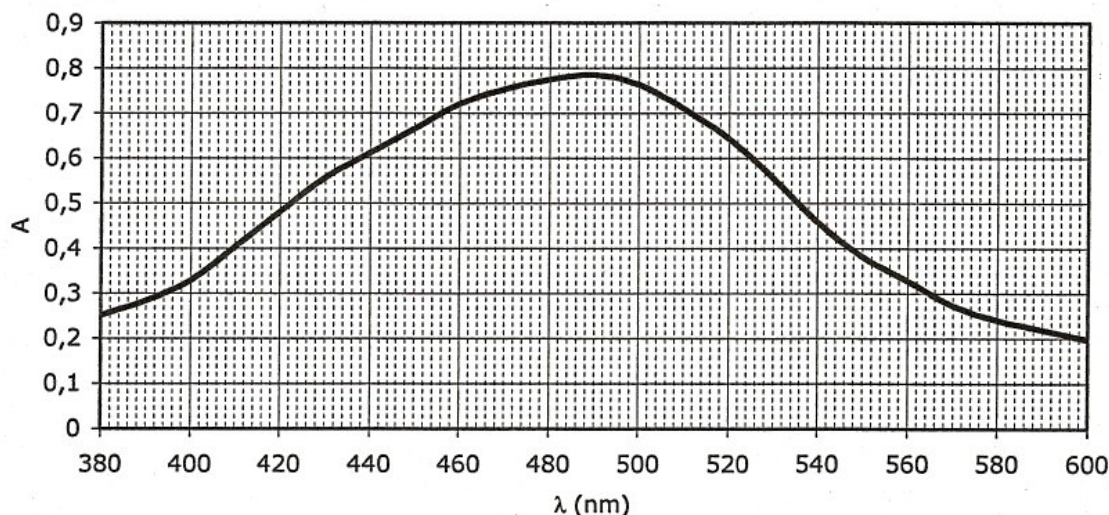
On prépare la gamme d'étalonnage suivante en introduisant dans les tubes numérotés 0 à 5 du nitrate ferrique en excès et du thiocyanate de potassium dans de l'acide nitrique dilué.

Pour simplifier, on donne directement la concentration  $c$  en complexe  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  présente dans chaque tube.

Le tube n°0 ne contient que du nitrate ferrique et de l'acide nitrique, dans des concentrations identiques à celles des tubes 1 à 5.

tube n°	0	1	2	3	4	5
$c = [\text{FeSCN}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	$4,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$

Après réalisation du « blanc », le spectre du tube n°5 est tracé. Il est représenté ci dessous.



a) Que contient la solution placée dans la cuve pour réaliser le blanc ?

Quel est l'intérêt de la réalisation du « blanc » ?

b) Donner, en justifiant, la couleur de l'ion  $\text{FeSCN}^{2+}$ .

A quelle longueur d'onde doit-on se placer pour réaliser les mesures d'absorbance par la suite ? Justifier.

c) A cette longueur d'onde les résultats des mesures d'absorbance (notée  $A$ ) des différents échantillons sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tracer la droite d'étalonnage  $A = f(c)$  ou en donner l'équation en effectuant une régression linéaire (le coefficient de corrélation devra être donné et sa valeur commentée).

Quelle loi vérifie-t-on ?

tube n°	0	1	2	3	4	5
$c = [\text{FeSCN}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	$4,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
$A$	0	0,128	0,291	0,462	0,634	0,785

## II.1.4. Mesure de la concentration en ions thiocyanate dans la salive.

Un prélèvement de salive est collecté et centrifugé. Après centrifugation, on introduit 250  $\mu\text{L}$  de la solution limpide surnageante dans 10,0 mL de la solution de nitrate ferrique. Dans ces conditions, tous les ions thiocyanate de la salive sont complexés.

- L'absorbance, mesurée dans les mêmes conditions que précédemment est de 0,654.  
En déduire la concentration en complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  dans la cuve, puis en ions thiocyanate dans la salive.
- La concentration habituelle pour un non fumeur varie entre 0,5 et 2  $\text{mmol.L}^{-1}$ ; chez les fumeurs, on peut rencontrer des concentrations voisines de 6  $\text{mmol.L}^{-1}$ . Que peut-on en conclure à partir de la concentration en  $\text{SCN}^-$  calculée en I.1.4.a) ?

Remarque :

Les ions  $\text{SCN}^-$  sont des marqueurs biologiques du tabagisme, mais ils sont non spécifiques cependant car l'alimentation contribue également aux variations des concentrations en ions thiocyanate dans la salive. Le marqueur le plus utilisé est en réalité la cotinine, catabolite de la nicotine, dosée en utilisant des techniques chromatographiques ou immunologiques.

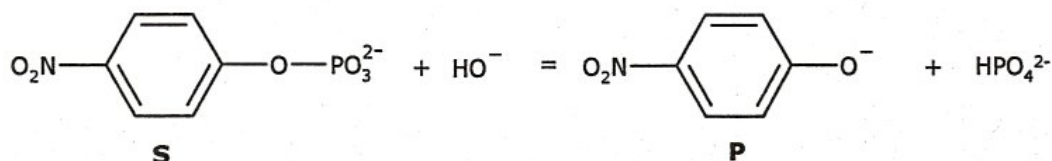
Manipulation inspirée du BUP 834 mai 2001 page 937, traduit du JCE vol 76 n°9 1999 p1281-1282

## II.2. Suivi cinétique d'une réaction

Dans cette partie, les questions II.2.1., II.2.2., et II.2.3. sont indépendantes.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction totale d'hydrolyse du paranitrophénylphosphate (que l'on notera **S**), composé incolore, en paranitrophénolate (que l'on notera **P**), de couleur jaune en milieu basique. La réaction libère également des ions hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

Le bilan de la réaction est le suivant :



La réaction a lieu en milieu tamponné, à  $\text{pH} = 9,8$ .

### II.2.1. Préparation de la solution tampon.

- Quelles sont les propriétés d'une solution tampon ?
- La solution tampon utilisée (tampon « tris ») est un mélange d'un acide que l'on notera  $\text{RNH}_3^+$  et de sa base conjuguée notée  $\text{RNH}_2$ . Le  $\text{pK}_a$  du couple est de 8,2 à 25°C.  
En notant  $c_0$  la concentration molaire totale du tampon, déterminer, en fonction de  $c_0$ , les concentrations en  $\text{RNH}_3^+$  et  $\text{RNH}_2$  respectivement notées  $c_a$  et  $c_b$  dans la solution tampon de  $\text{pH} = 9,8$ .
- Que peut-on penser des qualités d'une solution de  $\text{pH} = 9,8$  préparée à l'aide d'un couple acide base de  $\text{pK}_a = 8,2$  ?

- d) La solution est préparée en introduisant une masse  $m_a$  de l'acide, sous forme chlorure ( $\text{RNH}_3\text{Cl}$ ) et une masse  $m_b$  de la base ( $\text{RNH}_2$ ) dans une fiole jaugée de 1,00 L et en complétant avec de l'eau distillée.  
Calculer les masses  $m_a$  et  $m_b$  à introduire pour obtenir une solution tampon de concentration molaire  $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Données :**

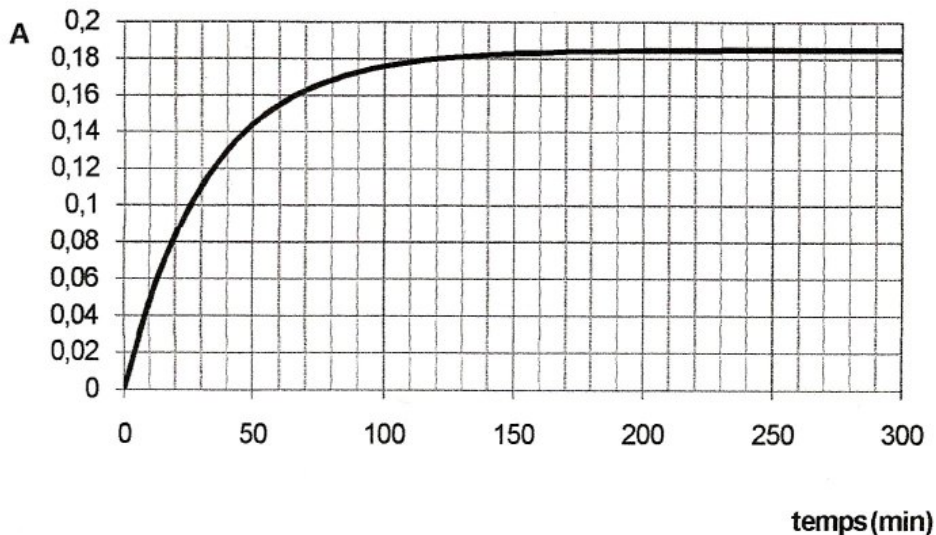
<b>Masses molaires :</b>	$\text{RNH}_3\text{Cl}$	$M_a = 157,6 \text{ g.mol}^{-1}$
	$\text{RNH}_2$	$M_b = 121,1 \text{ g.mol}^{-1}$

### II.2.2. Suivi cinétique de la réaction.

La réaction  $\text{S} + \text{HO}^- = \text{P} + \text{HPO}_4^{2-}$  est suivie en mesurant l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps à une longueur d'onde de 400 nm.

A cette longueur d'onde, seul P absorbe le rayonnement et son absorbance suit la loi de Beer Lambert.

On réalise l'expérience avec une concentration initiale en substrat  $[\text{S}]_0$  de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . On enregistre l'évolution de l'absorbance au cours du temps. La courbe obtenue est reproduite ci-dessous :



**Données :**

coefficient d'absorption de P à 400 nm  $\epsilon_P = 1,85 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

longueur de la cuve  $\ell = 1,00 \text{ cm}$ .

- Donner la définition de la vitesse volumique de la réaction.
- Exploiter la courbe pour en déduire la vitesse en  $t = 0$ , en  $t = 50 \text{ min}$ .  
Comment la vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Pour quelle raison ?
- Définir le temps de demi-réaction et l'évaluer à partir de la courbe.

Dans les conditions de l'expérience, la vitesse de la réaction suit la loi de vitesse :

$$v = k[\text{S}].$$

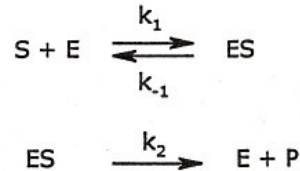
- Quel est l'ordre de la réaction ? Quelle est la dimension de  $k$  ?
- Montrer que  $[\text{S}](t)$  est solution d'une équation différentielle du premier ordre. La résoudre pour exprimer  $[\text{S}]$  en fonction du temps, de  $[\text{S}]_0$  et de  $k$ .

- f) En déduire l'expression du temps de demi-réaction en fonction de k. Evaluer k à partir de la détermination faite en II.2.2.c)

### II.2.3. Etude du modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique

La réaction étudiée est catalysée par une enzyme, la phosphatase alcaline, que l'on notera E.

Le mécanisme simplifié de la réaction catalysée est le suivant. Il est valable au début de la réaction. Chacune des étapes est élémentaire, les constantes  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$  en sont les constantes de vitesse.



- a) Qu'est-ce qu'un catalyseur ?
- b) On rappelle que la vitesse d'une étape élémentaire est une réaction avec ordre dont les ordres partiels sont les nombres stœchiométriques. En déduire l'expression des vitesses  $v_1$ ,  $v_{-1}$  et  $v_2$  de chaque étape en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en E, S et ES.
- c) Pourquoi peut-on dire que la vitesse  $v$  de formation de P, et donc de la réaction, s'écrit :  $v = k_2 [ES]$
- d) Le composé ES est un intermédiaire réactionnel, que l'on supposera suffisamment réactif pour pouvoir considérer que sa concentration reste constante au cours du temps. Dans ces conditions, on admet que :  $[E] = \frac{(k_{-1} + k_2) [ES]}{k_1 S}$

Une concentration initiale d'enzyme  $[E]_0$  a été introduite au début de la réaction. A partir de la loi de conservation de la matière en enzyme et de la relation établie en II.2.3.d) exprimer la concentration  $[ES]$  en fonction de  $[E]_0$ ,  $[S]$  et des constantes de vitesse du mécanisme.

- e) En déduire que la vitesse de la réaction s'exprime sous la forme :

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

où  $v_{\max}$  et  $K_M$  sont des constantes que l'on exprimera en fonction des constantes de vitesse et de la concentration totale  $[E]_0$  en enzyme.

- g) Dans quelles conditions retrouve-t-on la loi de vitesse  $v = k[S]$  utilisée II.2.2. ? Exprimer alors k en fonction de  $K_M$  et  $v_{\max}$ .

# ANNEXES

## Table simplifiée des nombres d'onde des vibrations de valence

liaison	nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool	3000-3500	bande large et intense
C-H digonal ( $\text{sp}$ )	3300-3310	m ou f
C-H trigonal ( $\text{sp}^2$ )	3300-3100	m
C-H aromatique	3030-3080	m
C-H tétragonal ( $\text{sp}^3$ )	2800-3000	F
C-H aldéhyde	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	2500-3200	bande large et intense
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	F
C=O acide carboxylique	1680-1710	F
C=C	1625-1685	m

SPECTRES IR des espèces

