

# REVISIONS DE CINETIQUE

Les pages 1 à 3 récapitulent le cours de première année. Les exercices mentionnés en bout de ligne pointillée appliquent les notions rappelées au dessus de la ligne.

## I. VOCABULAIRE

Il faut connaître la définition d'une vitesse de réaction en fonction des dérivés des concentrations par rapport au temps :  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$  où  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique algébrique.

Il faut connaître la différence entre réaction globale et étape élémentaire.

Il faut savoir traduire le fait qu'une réaction globale présente un ordre, savoir ce qu'est la molécularité, un ordre global et partiel et une constante de vitesse de réaction.

Ex 1

Il faut savoir définir le temps de demi réaction

## II. CINETIQUE DES REACTIONS AYANT UN ORDRE, ASPECT EXPERIMENTAL

REFLEXE : **ETABLIR SYSTEMATIQUEMENT UN BILAN DE MATIERE** à  $t=0$  ET à  $t$  et à l'infini si nécessaire

- Savoir traduire l'ordre de la réaction par une relation du type  $v = \text{dérivée} = k \cdot [A_i]^\alpha \dots$

$\uparrow$                        $\uparrow$   
**Définition de v** + **Propriété de v** => **équa diff**  
 (donnée, hypothèse, ou à trouver)

- Savoir analyser les données expérimentales relatives à l'état initial :**
  - ♦ excès de l'un des réactifs  $\Rightarrow$  la  $[ ]$  du réactif en excès est cte
  - ♦ conditions stœchiométriques  $\Rightarrow$  les  $[ ]$  restent toutes proportionnelles au cours du temps
- Savoir se ramener à une équation différentielle à deux variables seulement :**  $t$  et une autre qui peut être soit une concentration  $c$  (problèmes très simples), soit l'avancement  $\xi$  de la réaction (plus courant).
- Savoir **intégrer** cette équation différentielle de façon à disposer d'une relation  $f(c \text{ ou } \xi) = f(t)$

Ex 2 et 4

- Savoir analyser les données expérimentales relatives au suivi de la cinétique au cours du temps :**
  - ♦ Bien distinguer la réaction dont on suit la cinétique, des réactions nécessaires pour stopper la cinétique à une date  $t$  en vue d'une analyse (dosage ou autre), ou des réactions d'analyse de la solution.

Ex 7

- ♦ Connaître les relations relatives aux techniques d'analyse possibles :

- ♣ Loi de Beer Lambert pour les analyses spectroscopiques

$$\text{Log } I_0/I = A(\lambda) = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \times [i] \times l$$

Ex 5 et 10

- ♣ Expression de la conductivité d'une solution en fonction des conductivités molaires partielles :

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \times [i]$$

Ex 8

- ♣ Expression du pouvoir rotatoire d'une solution en fonction des pouvoirs rotatoires spécifiques :

$$\alpha = \sum_i [\alpha]_i \times c_i \times l \quad \text{où } [\alpha]_i \text{ est le pouvoir rotatoire spécifique de } i, l \text{ est en dm, } c \text{ en g.l}^{-1}$$

- ♣ Exploitation classique de tout dosage :  $n_A/v_A = n_B/v_B$  ..... Ex 7

- ♣ Relation de Nernst  $E = E^o + \frac{0.06}{n} \log \frac{ox}{red}$

- ♣ Loi des gaz parfaits relative à la pression totale soit  $P = \sum_i \frac{n_i RT}{V}$

Ex 6

**Bilan :**

**Savoir transformer la relation  $f(c \text{ ou } \xi) = f(t)$  en relation  $g(\text{variable expérimentale}) = f(t)$  et en déduire une forme linéarisable.**

♦ **Connaître par cœur** les propriétés du temps de demi-réaction selon l'ordre de la réaction :

- $t_{1/2}$  indépendant de  $[ ]_0$  pour un ordre 1,
- $t_{1/2}$  inversement proportionnel à  $[ ]_0$  pour un ordre 2.
- $t_{1/2}$  proportionnel à  $[ ]_0$  pour un ordre 0

**Savoir les redémontrer**

**Ex 9 et 11**

- **Connaître la loi d'Arrhenius** et la définition de l'énergie d'activation, savoir calculer  $E_A$  à partir de  $k$  à différentes températures.

**Ex 12**

### III. CINETIQUE DES MECANISMES REACTIONNELS

Toutes les réactions ne présentent pas un ordre. On ne sait a priori pas comment est régie la cinétique. On fait en général **une hypothèse** de mécanisme réactionnel (décomposition en étapes élémentaires). Il résulte de ce mécanisme **hypothétique** une loi de vitesse **hypothétique** que l'on cherche à confirmer ou infirmer expérimentalement ( ce qui n'est possible à votre niveau que dans le cas des mécanismes supposés conduisant à un ordre supposé d'où les connaissances nécessaires du § II )

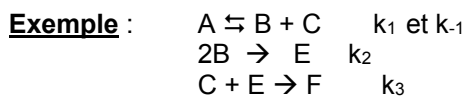
**VOCABULAIRE** : Il faut connaître la différence entre une réaction en chaîne, une réaction par stade, des étapes de transfert

Pour exploiter les mécanismes réactionnels dans le but de trouver une loi de vitesse hypothétiques :

♦ Il faut savoir choisir l'espèce par rapport à laquelle vous choisissez de calculer la vitesse de la réaction globale : expression la plus simple possible (par exemple espèce n'intervenant que dans une seule étape) ou savoir dire que la vitesse de la réaction globale = la vitesse de l'étape lente ( ou cinétiquement déterminante ) **s'il en existe une**. Choisir un réactif qui n'intervient que dans la première étape rapide n'est pas une bonne idée...

♦ Il faut analyser l'expression trouvée de la vitesse et décider d'exprimer les  $[ ]$  d'espèces intermédiaires présentes dans la loi de vitesse « brute », en fonction des  $[ ]$  **des réactifs**, pour obtenir si possible une loi de vitesse exprimée seulement en fonction des  $[ ]$  **des réactifs** ( et catalyseurs ).

♦ Il faut savoir traduire les dérivées en fonction du temps, des  $[ ]$  de chacune des espèces en tenant compte de tous les actes élémentaires dans lesquels ces espèces interviennent (attention à ne pas oublier le coefficient stœchiométrique)



$$\Rightarrow (d[B]/dt)_{\text{total}} = (d[B]/dt)_{\text{par 1}} + (d[B]/dt)_{\text{par -1}} + (d[B]/dt)_{\text{par 2}}$$

$$\Rightarrow (d[B]/dt)_{\text{total}} \text{ noté } d[B]/dt = v_1 - v_{-1} - 2v_2$$

Mnémotechniquement :  $+v_i$  si  $i$  synthétise l'espèce ,  $-v_j$  si  $i$  consomme l'espèce  
coeff -2 devant  $v_2$  car par définition de la vitesse  $v_2$ ,  $v_2 = -1/2 (d[B]/dt)_2 \Rightarrow (d[B]/dt)_2 = -2 v_2$

♦ Pour ce faire, il faut **exprimer des relations** : **AEQS si c'est possible**

On rappelle qu'on ne peut appliquer l'AEQS qu'à un intermédiaire **INSTABLE**, c'est-à-dire fabriqué lentement et consommé rapidement. Tout intermédiaire obtenu par un équilibre rapide n'est donc PAS un intermédiaire instable.

**Reprenons l'exemple précédent**: si  $k_3 \gg k_2 \Rightarrow E$  est un intermédiaire instable

$$\Leftrightarrow d[E]/dt = 0 = v_2 - v_3 \text{ à développer et exploiter}$$

$$\text{Équilibre rapide} \Leftrightarrow v_{\text{sens 1}} = v_{\text{sens 2}} \Leftrightarrow \text{RGV vérifiée et } K^\circ = \frac{k_{\text{sens1}}}{k_{\text{sens2}}}$$

Les équilibres acido basiques sont toujours rapides (même si très peu avancés ), de telle sorte la condition d'équilibre rapide peut leur être appliquée, et qu'on ne peut pas appliquer l'AEQS aux intermédiaires A/B.

**Reprenons l'exemple précédent** : Si l'équilibre 1 est rapide , alors ni B ni C ne sont des intermédiaires réactionnels INSTABLES mais  $v_1 = v_{-1}$  à développer et exploiter

#### Conservation de la matière

La conservation de la matière est utile en catalyse enzymatique ou dans les cas où les deux autres relations ne sont pas applicables : souvent le cas lorsque des complexes se forment dans le mécanisme.

**Exemple de la catalyse enzymatique** : traitée page suivante.

♦ Si l'expression trouvée montre que la réaction ne présente pas d'ordre, se laisser guider par le texte pour, dans certaines conditions expérimentales, négliger un terme par rapport à un autre, et se ramener à une loi de vitesse caractéristique d'un ordre. On se ramène alors au II. pour vérifier toutes les hypothèses.

**Ex 13 à 15**

## EXEMPLE DE LA CINETIQUE ENZYMATIQUE:

Bilan :  $S \rightarrow P$  S pour substrat, P pour produit, en présence d'une enzyme E en quantité  $\varepsilon$ .

Mécanisme :

$S + E \rightleftharpoons ES$   $k_1$  et  $k_{-1}$  E est une enzyme, ES un complexe enzyme /substrat, intermédiaire INSTABLE  
 $ES \rightarrow E + P$   $k_2$

Il faut montrer que  $v_0$  vitesse initiale vaut :  $v_0 = \frac{\alpha[S]_0[E]_0}{K_M + [S]_0}$

---

### Résolution

**Attention:**

$[E]_0$  est très faible de sorte que quelque soit t, même très faible,  $[E]$  est différent de  $[E]_0$  .....

Définition :  $v = d[P]/dt$  propriété tirée du mécanisme :  $d[P]/dt = k_2[ES]$  donc  $v = k_2[ES]$  (1)

Il faut donc exprimer  $[ES]$ , à t faibles, en fonction de  $[S]_0$  et  $[E]_0$ .

Exploitation des toutes relations possibles :

AEQS à ES :  $0 = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[S].[E] - (k_{-1} + k_2).[ES]$

à t faibles,  $[S] \approx [S]_0$

donc à t faible  $0 = k_1[S]_0.[E] - (k_{-1} + k_2).[ES]$

Conservation de la matière « enzyme » :  $[E]_0 = [E] + [ES]$  soit  $[E] = [E]_0 - [ES]$

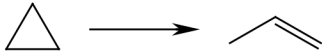
donc à t faible  $0 = k_1[S]_0 . ([E]_0 - [ES]) - (k_{-1} + k_2).[ES]$

d'où une expression de  $[ES]$  valable à t faible :  $[ES] = \frac{k_1[S]_0.[E]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]_0}$  (2)

qui conduit à l'expression demandée en remplaçant  $[ES]$  par son expression (2) dans l'équation (1)

..... **Ex 16**

**Exercice 1**

|   | Équation de la réaction chimique                                                                                                   | Loi de vitesse expérimentale                                                              | Ordre global courant |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1 | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \xrightarrow{\text{solvant H}_2\text{O}} 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$                  | $v = k_1 \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$                            |                      |
| 2 | $\text{HO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow{\text{solvant H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$ | $v = k_2 \cdot [\text{HO}^-] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$                       |                      |
| 3 |                                                   | $v = k_3 \cdot [\text{cyclopropane}]$                                                     |                      |
| 4 | $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCHO}$                                                                    | $v = k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^2$                                               |                      |
| 5 | $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$                                                                      | $v = k_5 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$                                                    |                      |
| 6 | $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$                                                            | $v = k_6 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$                                          |                      |
| 7 | $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$                                                                                 | $v = k_7 \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$                                          |                      |
| 8 | $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$                                                                               | $v = k_8 \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{SO}_3]^{-\frac{1}{2}}$                          |                      |
| 9 | $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$                                                                                 | $v = \frac{k[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$ |                      |

Les réactions 1 et 2 sont réalisées en solution aqueuses (l'indice « aq » est sous-entendu pour tous les constituants) ; les réactions 3 à 9 sont réalisées en phase gazeuse (l'indice « g » est sous-entendu pour tous les constituants)

- Définir pour les réactions (1), (5), et (8) la vitesse de la réaction par rapport à chacun des réactants.
- Compte tenu de l'expression réelle des vitesses expérimentales, préciser l'ordre global courant s'il existe. Justifier votre choix de réponse pour la réaction (8).
- Parmi toutes les réactions qui présentent un ordre, quelles sont celles dont le bilan est aussi susceptible d'être un acte élémentaire ? Justifier les réponses.

**Exercice 2****1.5 Etude cinétique d'une réaction mettant en jeu les ions triiodure**

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone, menée en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique et d'équation suivante :



On suppose que la loi expérimentale de vitesse montre un ordre  $\alpha$  en propanone,  $\beta$  en triiodure, et  $\gamma$  en ions  $\text{H}^+$ . La constante de vitesse sera notée  $k$ .

On mène trois expériences en vue de la détermination expérimentale, entre autre, des ordres partiels  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . On cherchera, dans la suite du problème, à ne déterminer que les valeurs de ces ordres partiels.

**Expérience a :**

On prépare 200,0 mL d'une solution aqueuse acide de propanone à partir :

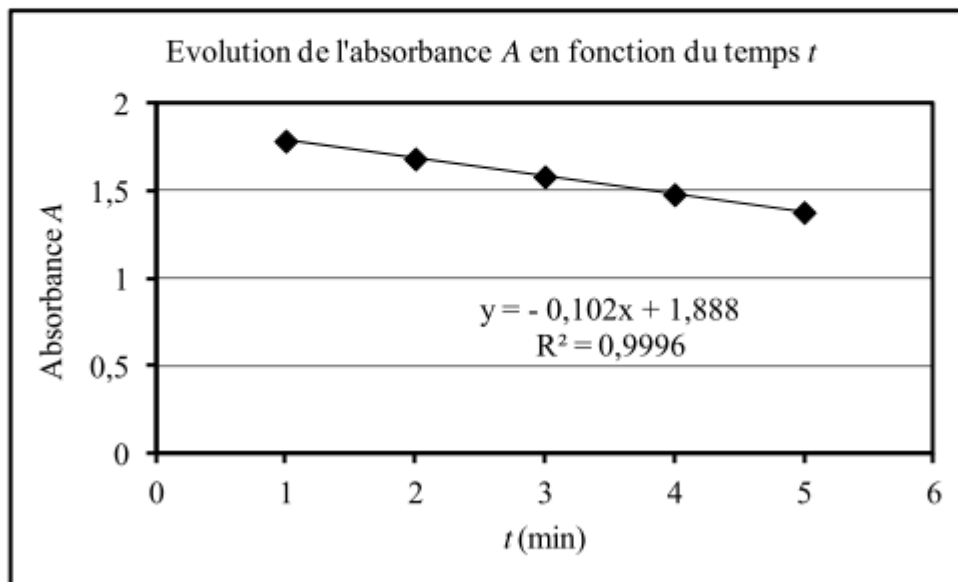
- de 20,0 mL de propanone pure ; ainsi  $[\text{propanone}]_0 = 1,3 \text{ mol.L}^{-1}$
- de 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de concentration molaire  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , considéré comme un diacide fort dans l'eau ; ainsi  $[\text{H}^+]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- d'une quantité d'eau distillée nécessaire pour compléter à 200,0 mL.

A l'instant  $t = 0$  est ajouté, à ces 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone, 1,0 mL d'une solution aqueuse de triiodure de potassium  $\text{KI}_3$ , de concentration molaire  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ainsi  $[\text{I}_3^-]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

On suit, en fonction du temps  $t$ , l'évolution de la concentration en ions triiodure  $\text{I}_3^-$  par mesure d'absorbance  $A$ , en se plaçant à une longueur d'onde particulière où seuls ces ions absorbent.

Pour l'**expérience a**, la représentation graphique de l'évolution de l'absorbance  $A$  en fonction du temps  $t$  est modélisée par une droite d'équation  $y = -0,102x + 1,888$  représentée ci-dessous :



#### Expérience b :

La quantité de propanone est doublée par rapport à celle de l'**expérience a**, les autres quantités restant inchangées.

#### Expérience c :

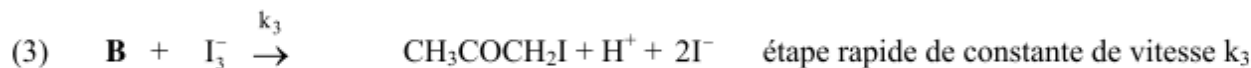
La quantité d'acide sulfurique est doublée par rapport à celle de l'**expérience a**, les autres quantités restant inchangées.

Pour les **expériences b** et **c**, l'allure des courbes représentatives de l'évolution de l'absorbance  $A$  en fonction du temps  $t$  est semblable à celle de l'**expérience a**. L'équation de la courbe de modélisation est néanmoins différente pour ces deux **expériences b** et **c**. Elle a pour expression :

$$y = -0,204x + 1,888.$$

- 1.5.1 Quelle verrerie faut-il utiliser pour préparer les 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone ?
- 1.5.2 Calculer l'ordre de grandeur des concentrations molaires volumiques à  $t = 0$  en propanone, en ions  $\text{H}^+$  et en ions triiodure  $\text{I}_3^-$  pour l'**expérience a**. Que peut-on conclure quant à l'expression de la loi de vitesse ?
- 1.5.3 Quelle grandeur peut être déduite de l'exploitation des résultats expérimentaux de l'**expérience a** ? Préciser sa valeur en détaillant votre raisonnement.
- 1.5.4 Quelles grandeurs peuvent être déduites de l'exploitation des résultats expérimentaux des **expériences b** et **c** ? Préciser leur valeur en détaillant votre raisonnement.
- 1.5.5 En déduire l'expression de la loi de vitesse.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant, la propanone étant notée **A** :



**1.5.6** S'agit-il d'un mécanisme par stades ou en chaîne ? Justifier votre réponse.

**1.5.7** L'équilibre (1) étant rapidement établi, écrire la relation entre les concentrations des espèces chimiques intervenant dans cet équilibre et les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

**1.5.8** Etablir la loi de vitesse sachant que l'étape (2) est lente. Est-elle en accord avec la loi de vitesse établie expérimentalement ?

**1.5.9** Ecrire la formule topologique de **B**, isomère de la propanone **A**. Nommer l'équilibre établi entre la propanone **A** et son isomère **B**.

#### Exercice 4

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium ( $\text{NaBrO}_3$ ) et du bromure de sodium ( $\text{NaBr}$ ). L'équation de la réaction est la suivante :



Etude cinétique de la réaction (I) :

L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement  $a$ ,  $b$  et  $c$  les ordres partiels des espèces  $\text{BrO}_3^- (\text{aq})$ ,  $\text{Br}^- (\text{aq})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et  $k$  la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

**18-** Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à  $0^\circ\text{C}$  à partir des concentrations initiales suivantes :  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

L'évolution de la concentration en ions  $\text{BrO}_3^-$  (que l'on notera  $C$  par commodité) en fonction du temps est représentée sur la **figure 3**.

**19-** Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

**20-** Définir et déterminer le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

**21-** Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

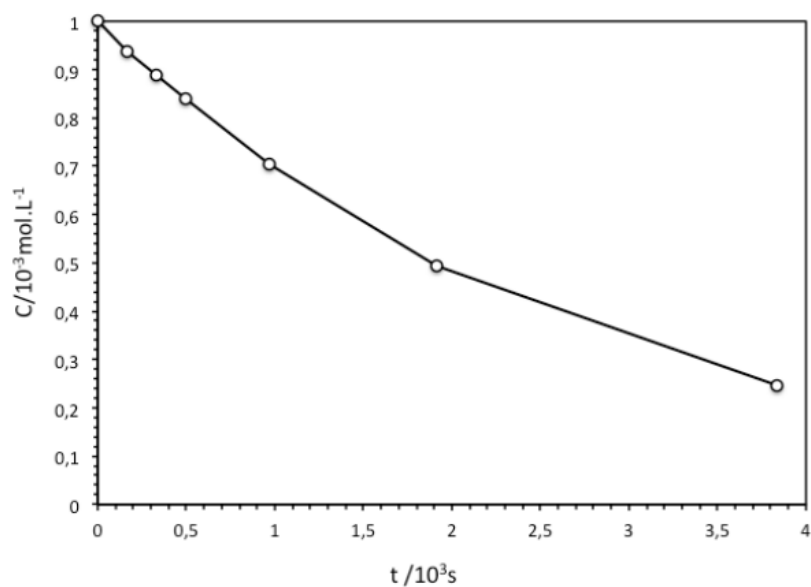


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L<sup>-1</sup>) en fonction du temps (10<sup>3</sup>s)

22- En vous servant des figures 4 et 5 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

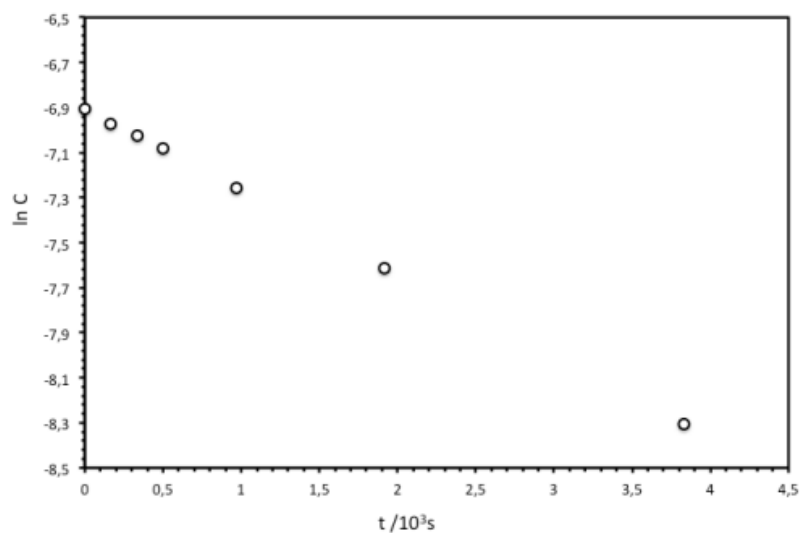


Figure 4 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10<sup>3</sup>s).

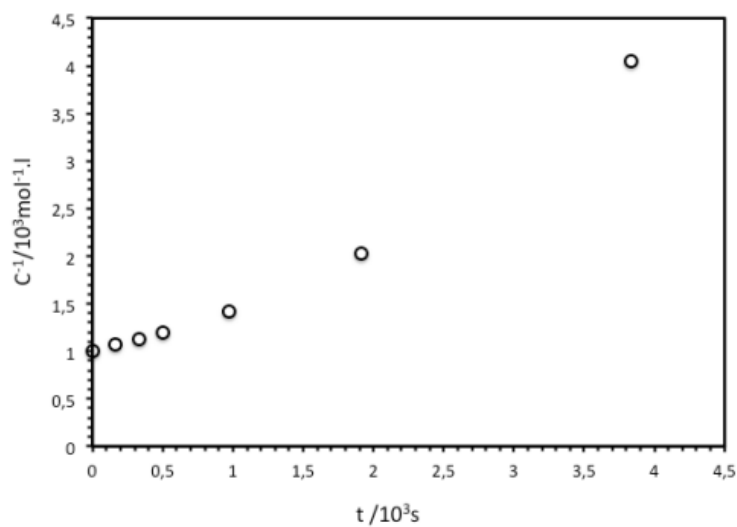


Figure 5 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10<sup>3</sup>s).

Plusieurs autres expériences ont été réalisées à 0°C pour une même concentration initiale en ions bromate  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et pour des concentrations variables en ions bromure et oxonium. Dans chaque expérience, la vitesse initiale a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

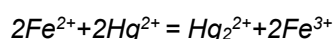
| Expériences | $[\text{Br}^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | Vitesse initiale $\text{(mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$ |
|-------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| N°1         | 0,10                                          | 0,10                                                   | $4,1 \cdot 10^{-5}$                                         |
| N°2         | 0,15                                          | 0,10                                                   | $6,2 \cdot 10^{-5}$                                         |
| N°3         | 0,10                                          | 0,20                                                   | $16,4 \cdot 10^{-5}$                                        |

**23-** Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions bromures et l'ordre partiel par rapport aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

**24-** Calculer la constante de vitesse k de la réaction. Préciser clairement son unité.

#### Exercice 5

On s'intéresse à présent à la cinétique de la réaction de réduction de  $\text{Hg}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme  $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p[\text{Hg}^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  et  $[\text{Hg}^{2+}]_0$ , on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées) :

Expérience n°1 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

| $t \text{ (u.a.)}$                    | 0 | 1    | 2    | 3    | $\infty$ |
|---------------------------------------|---|------|------|------|----------|
| $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$ | 1 | 0,50 | 0,33 | 0,25 | 0        |

Expérience n°2 :  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

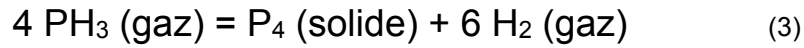
| $t \text{ (u.a.)}$                    | 0 | 1    | 2    | 4    | $\infty$ |
|---------------------------------------|---|------|------|------|----------|
| $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$ | 1 | 0,66 | 0,45 | 0,20 | 0        |

- 1- Rappeler en quelques lignes le principe de la spectrophotométrie.
- 2- Expliquer l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la première expérience, et l'intérêt du choix  $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$  dans la seconde.
- 3- Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.

Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient  $p = q = 1$ .

**Exercice 6**

La décomposition de l'hydruure de phosphore  $\text{PH}_3$  (gazeux) en phosphore solide procède selon l'équation :

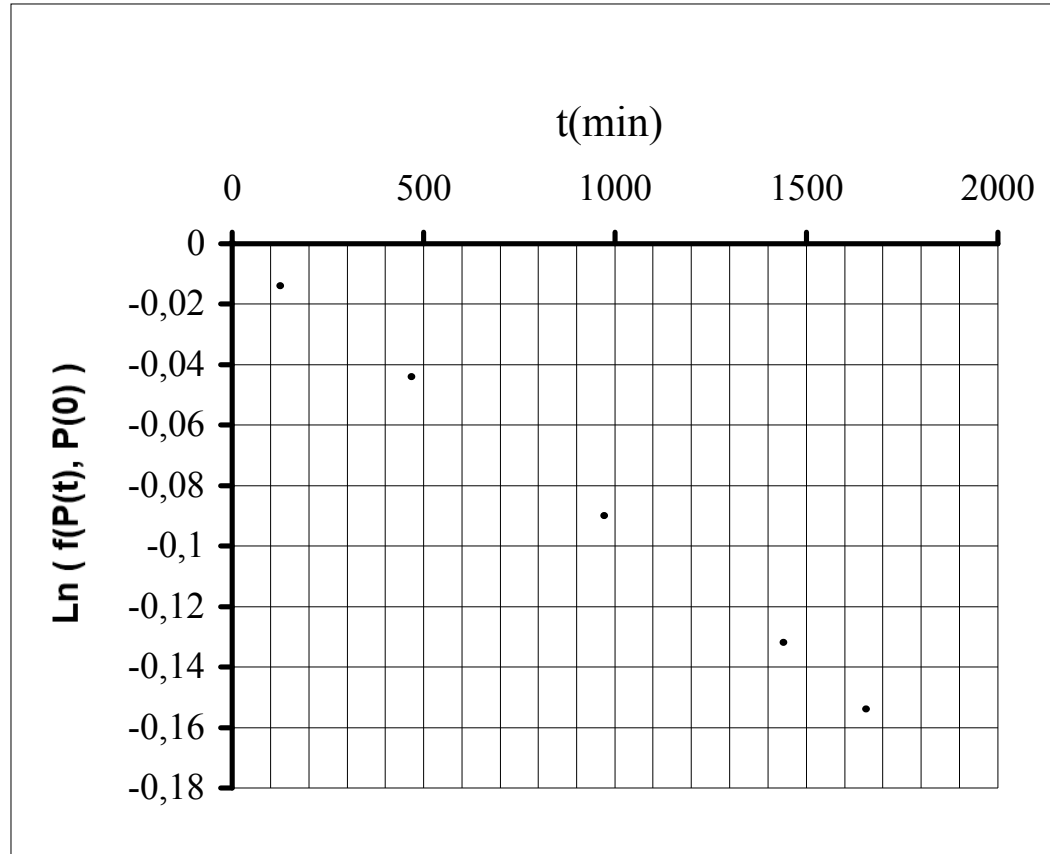


En vue d'étudier la cinétique de cette réaction (3), on introduit au temps  $t=0$  une quantité connue de  $\text{PH}_3$  dans une enceinte initialement vide de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale  $P(t)$  en fonction du temps. On notera  $p(t)$  la pression partielle en  $\text{PH}_3$  à l'instant  $t$ . Tous les gaz sont supposés parfaits.

- 1- Montrer que l'on a à chaque instant :  $p(t) = 3 P(0) - 2 P(t)$ .

Etablir la relation liant  $P(0)$ ,  $p(t)$  et  $t$  en faisant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre.

Une série de mesures de  $P(t)$  avec  $P(0) = 933$  millibars donne les résultats suivants :



- 2- Préciser quelle est la fonction de  $P(t)$  et  $P(0)$  dont le logarithme népérien a été tracé, pour un résultat linéaire. En déduire la constante de vitesse associée à la réaction (3)
- 3- Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale de  $\text{PH}_3$  se trouve réduite de moitié. On prendra :  $\ln 2 = 0,7$ .
- 4- Quelle est alors la pression à l'intérieur de l'enceinte ?

## Exercice 7

### II.A - L'ion azoture $\text{N}_3^-$

II.A.1) Donner une structure de Lewis de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ .

II.A.2) Proposer en théorie de Lewis une structure de l'ion azoture  $\text{N}_3^-$ . En déduire sa géométrie.

II.A.3) Les  $\text{p}K_a$  des acides  $\text{HN}_3$  et  $\text{HCN}$  sont respectivement  $\text{p}K_a = 4,7$  et  $9,2$ . Justifier les valeurs relatives des  $\text{p}K_a$ .

### II.B - Étude cinétique

On étudie l'action des ions  $\text{N}_3^-$  sur un dérivé bromé noté  $\text{R-Br}$ . La réaction est réalisée dans du méthanol.

II.B.1) Quels sont les nucléophiles présents dans le milieu ? En déduire les réactions attendues. Quel est le meilleur nucléophile ? Justifier la réponse.

II.B.2) La cinétique de la réaction est étudiée de la façon suivante :

- à  $t = 0$ , dans 100 mL de solution de  $\text{NaN}_3$  de concentration  $C$  ( $C$  compris entre  $0,02$  et  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), on dissout  $2 \times 10^{-4}$  mole de dérivé  $\text{RBr}$  ;

- à des instants  $t$ , on prélève 10 mL de solution qu'on verse dans 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On ajoute alors une solution de nitrate d'argent de concentration  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on note  $V$  le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

Un dernier dosage est réalisé après vingt cinq heures de réaction.

a) Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans ce dosage ? Pourquoi n'utilise-t-on pas l'acide chlorhydrique ?

b) Écrire l'équation-bilan du dosage. Quel est le rôle du dosage effectué après 25 heures ?

c) Comment peut-on déceler l'équivalence ?

#### Données

$\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $\text{p}K_s = 4,8$  ;  $\text{AgBr}$   $\text{p}K_s = 12,3$  ;  $\text{AgCl}$   $\text{p}K_s = 9,7$ .

II.B.3) Montrer que cette étude ne permet l'accès qu'à un ordre partiel de réaction.

Établir l'expression de la vitesse de la réaction en fonction d'une constante notée  $k_{\text{app}}$ .

II.B.4) Pour  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et à la température  $T = 273 \text{ K}$ , on a obtenu les résultats suivants :

| $t$ (minutes) | 0 | 8   | 25  | 50  | 85  | 127 | 160  |
|---------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| $V$ (mL)      | 0 | 0,7 | 2,0 | 3,9 | 6,3 | 8,5 | 10,1 |

La mesure au bout de vingt cinq heures de réaction a donné  $V = 20,0 \text{ mL}$ . Déterminer l'ordre de la réaction ainsi qu'une valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$ .

II.B.5) La même étude, menée pour diverses concentrations en ions  $\text{N}_3^-$  a donné les résultats suivants :

| $C$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )       | 0   | 0,05 | 0,07 | 0,10 | 0,12 | 0,15 |
|----------------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| $10^5 k_{\text{app}}$ ( $\text{en s}^{-1}$ ) | 1,0 | 4,3  | 5,6  | ?    | 8,7  | 10,5 |

a) Comment interpréter la valeur de la constante  $k_{\text{app}}$  à la concentration nulle ?

b) À l'aide de ces valeurs, déterminer l'ordre par rapport aux ions  $\text{N}_3^-$  et  $k$  la constante de vitesse de la réaction dans l'expérience décrite au II.B.4. Les résultats sont-ils conformes aux prévisions du II.B.1. ?

c) Calculer le rendement de la synthèse de  $\text{RN}_3$  lorsque les concentrations ne varient plus en fonction du temps pour l'expérience du II.B.4.

II.B.6) On donne les caractéristiques de deux solvants :

| solvant  | moment dipolaire<br>(en Debye) | constante<br>diélectrique $\epsilon_r$ | protique ou<br>aprotique |
|----------|--------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|
| méthanol | 1,7                            | 4,8                                    | protique                 |
| D.M.F.   | 3,8                            | 37                                     | aprotique                |

Le D.M.F. est le diméthylformamide de formule  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ .

Lorsque cette réaction est effectuée dans le méthanol, on trouve que l'énergie d'activation est de l'ordre de  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que dans le D.M.F. l'énergie d'activation vaut environ  $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

a) Quelles mesures expérimentales doit-on effectuer pour déterminer expérimentalement l'énergie d'activation ?

b) Commenter et justifier la variation d'énergie d'activation lorsque l'on passe du méthanol au D.M.F.

### Exercice 8

Soit la réaction  $(\text{Na}^+) + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{Na}^+)$   
dont on étudie la cinétique, suivie par conductimétrie. On mesure donc la conductivité  $\Lambda$  de la solution au fil du temps. La conductivité molaire partielle d'un ion  $i$  sera notée  $\lambda_i$ .

Soit  $c_0$  la concentration **commune** initiale, en ester et en soude à  $t=0$

- 1- Par un bilan de matière, exprimer les concentrations en ions en solution à l'instant  $t$  en fonction de l'avancement.
- 2- Définir la vitesse de la réaction.
- 3- Si la réaction est d'ordre global 2, quelles peuvent être les différentes expressions de la vitesse ?
- 4- Montrer que dans les conditions expérimentales choisies, on peut néanmoins déduire de l'ordre global 2 une loi de vitesse unique. Donner cette loi de vitesse en fonction de l'avancement.
- 5- Exprimer  $\Lambda$  de la solution à  $t=0$ , à  $t$  et à  $t_\infty$  en supposant la réaction totale à  $t_\infty$ . Exprimer  $\Lambda_t - \Lambda_0$  et

$\Lambda_\infty - \Lambda_t$

- 6- En déduire une loi cinétique en fonction des paramètres expérimentaux.
- 7- Conclure sur la méthode à employer pour vérifier l'ordre de la réaction.
- 8- Que suggèreriez-vous comme protocole expérimental pour déterminer les ordres partiels de la réaction?

### Exercice 9

On étudie la cinétique de la réaction suivante:  $\text{R-CHO} + \text{HCN} \rightarrow \text{R-CH(OH)-CN}$

Cette étude est menée en milieu tamponné en pH.

On a réalisé 5 expériences, à 298 K et en milieu tamponné à pH 4,2 dont les conditions initiales et résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous:

| Expérience n°                                | 1                 | 2         | 3                 | 4                 | 5         |
|----------------------------------------------|-------------------|-----------|-------------------|-------------------|-----------|
| $c^{\circ}_{\text{CN}} \text{ mol.l}^{-1}$   | $2 \cdot 10^{-1}$ | $10^{-1}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-1}$         | $10^{-1}$ |
| $c^{\circ}_{\text{RCHO}} \text{ mol.l}^{-1}$ | $10^{-2}$         | $10^{-1}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $10^{-3}$ |
| $t_{1/2} \text{ (s)}$                        | 660               | 1900      | 3800              | 1320              | 1320      |

1- Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en RCHO et par rapport à la concentration en HCN.

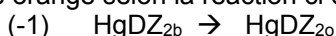
2- En déduire la constante cinétique  $k$  à pH = 4,2

Des études menées à différents pH donnent pour  $k$  les résultats suivants: compléter le tableau par la valeur trouvée. Quelle est l'influence du pH sur la vitesse de la réaction. De quel type est l'action de  $\text{OH}^-$  sur cette réaction ? Dans l'hypothèse où cette action admette un ordre, déterminer cet ordre par une méthode graphique.

| pH                                      | 4,20 | 4,30                 | 4,50                 | 4,80                 |
|-----------------------------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k' \text{ (l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$ | *    | $6,75 \cdot 10^{-3}$ | $1,09 \cdot 10^{-2}$ | $2,07 \cdot 10^{-2}$ |

### Exercice 10

Le dithyzone de mercure existe sous deux formes, bleue pour l'une, instable, et orange pour l'autre stable. On obtient la forme bleue par irradiation d'une solution de la forme orange. Dès l'arrêt de l'irradiation lumineuse, la forme bleue formée se transforme en forme orange selon la réaction ci dessous, notée (-1).



La forme orange absorbe **seule** à 484 nm. On suit l'évolution de la réaction par la mesure de l'absorbance de la solution. Pour des raisons techniques (liées à l'irradiation initiale), la solution à  $t=0$  contient une concentration  $c_0$  en  $\text{HgDZ}_{2b}$  et une concentration  $a$  en  $\text{HgDZ}_{2o}$ . On note  $x$  l'avancement de la réaction (-1) à la date  $t$ . A  $t=\infty$ , la forme bleue a totalement disparu.

On obtient les mesures suivantes :

| $t \text{ (s)}$         | 0    | 20   | 40   | 60   | 80   | 100  | $\infty$ |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|----------|
| $A_{484 \text{ nm}}(t)$ | 0,25 | 0,47 | 0,62 | 0,72 | 0,79 | 0,83 | 0,92     |

Dans l'hypothèse où la réaction (-1) :  $\text{HgDZ}_{2b} \xrightarrow{-1} \text{HgDZ}_{2o}$  est d'ordre 1 de constante de vitesse  $k_{-1}$ , déterminer  $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$  en fonction de

$A_{\lambda,0} - A_{\lambda,\infty}, k_{-1}$  et  $t$ .

A l'aide d'un graphique tracé directement sur la copie, montrer que les valeurs expérimentales sont compatibles avec l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1, et déterminer la valeur expérimentale de  $k_{-1}$ .

### Exercice 11

Données  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  : 0.77V       $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  : 0.14V

1- Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions  $\text{Sn(II)}$  et les ions  $\text{Fe(III)}$ .

2- L'expérience montre que la réaction a un ordre,  $\alpha$  en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\beta$  en  $\text{Sn}^{2+}$ , de constante de vitesse  $k$ .

Pour une solution initialement 1M en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $10^{-2}$  M en  $\text{Sn}^{2+}$ , le temps de demi réaction vaut  $t_{1/2} = 2.08$  s. Ce temps de demi-réaction est inchangé si la concentration initiale en  $\text{Sn}^{2+}$  est divisée par 2. Déterminer  $k$  et  $\beta$ .

3- Dans une seconde série d'expériences, on réalise une série de mélanges stœchiométriques de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  de différentes concentrations. On constate que les temps de demi-réaction, pour chaque mélange étudié, dépend de la concentration initiale  $c_0$  des ions  $\text{Sn}^{2+}$ . Exprimer  $t_{1/2}$  en fonction de  $c_0$ ,  $k$ , et  $\alpha$ . Que vaut  $\alpha$  sachant que  $t_{1/2}$  est divisé par 4 lorsque la concentration initiale  $c_0$  en ions  $\text{Sn}^{2+}$  est multipliée par 2 ?

### Exercice 12

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse  $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

On fait l'hypothèse que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à  $\text{RCl}$ .

Définir la vitesse de réaction et exprimer la vitesse de réaction, conforme à l'hypothèse. Proposer une méthode qui permettrait de suivre l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps.

On fait des suivis expérimentaux de cette cinétique de réaction à 2 températures :  $25^\circ\text{C}$  et  $8^\circ\text{C}$ . On en déduit les constantes de vitesse aux deux températures :  $k_{25^\circ} = 0,033 \text{ h}^{-1}$        $k_{8^\circ} = 0,003 \text{ h}^{-1}$

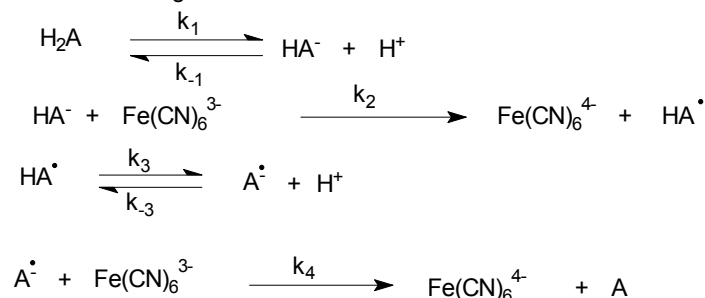
Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence.

### Exercice 13

On notera l'acide ascorbique  $\text{H}_2\text{A}$ . Il s'oxyde en acide déshydroascorbique A. L'oxydation se produit par la réaction :



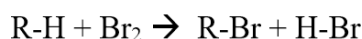
Le mécanisme généralement admis est le suivant :



- 1- De quel type est la 1<sup>re</sup> réaction du mécanisme? Quelle hypothèse raisonnable est généralement faite sur ce genre de réaction ? Quelle loi peut-on appliquer aux intermédiaires instables ? A quels intermédiaires peut-on raisonnablement appliquer cette loi dans cet exemple ?
- 2- Pourquoi ne peut-on pas exprimer la vitesse de réaction par rapport à  $\text{H}_2\text{A}$  ? Pourquoi est-il judicieux de l'exprimer par rapport à A ?
- 3- En déduire une expression de la vitesse ne dépendant que des concentrations en réactifs et de la concentration en  $\text{H}^+$ .
- 4- En supposant que la réaction est menée en milieu tampon, montrer que la réaction admet un ordre.
- 5- Exprimer alors dans ce cas l'énergie d'activation de la réaction globale en fonction des énergies d'activation de certaines étapes élémentaires.

### Exercice 14

Il est possible de bromer un alcane par action du dibrome. Le bilan de la réaction ( substitution d'un H par un Br sur le réactif organique ) est le suivant :



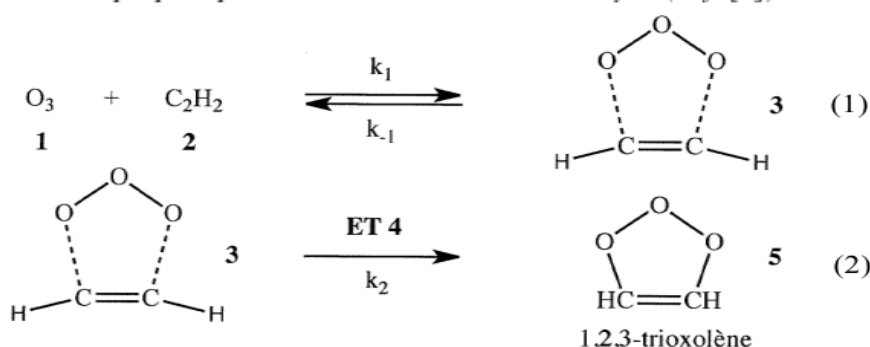
On se place sous rayonnement UV, à une longueur d'onde bien particulière. Le mécanisme réactionnel, proposé pour la réaction ayant lieu dans ces conditions, est alors le suivant, les notations  $\text{Br}^\bullet$  et  $\text{R}^\bullet$  désignant des espèces radicalaires :



Établir, à partir du mécanisme réactionnel proposé, l'expression de la vitesse de formation de  $\text{RBr}$ . On indique que l'approximation de l'état quasi-stationnaire est vérifiée pour les différents intermédiaires réactionnels mis en jeu. En déduire l'ordre global de la réaction.

### Exercice 15

L'éthyne fait partie des composés organiques volatils. Il réagit avec l'ozone dans la troposphère. Le mécanisme suivant a été proposé pour l'action de l'ozone sur l'éthyne (Ref. [2]) :



où  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont les constantes de vitesse de l'équilibre rapide (1) de constante d'équilibre  $K_1$  et  $k_2$  est la constante de vitesse de la réaction (2). ET est un état de transition.

Le tableau ci-dessous donne les enthalpies libres à 298 K des composés 1 à 5

| 1+2   | 3 | ET4  | 5      |
|-------|---|------|--------|
| -10,8 | 0 | 66,7 | -205,8 |

Tableau 2 : Enthalpies libres des composés 1 à 5 en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Ref. [2].

**12-** Donner le profil énergétique de la réaction entre l'ozone et l'éthyne. Préciser le rôle joué par 3 sur le chemin réactionnel. Quelle structure peut-on attendre pour ET4 ?

**13-** Déterminer l'expression de la vitesse de la réaction de formation de 1,2,3-trioxolène.

Le diméthylsulfure (DMS) est majoritairement émis par les océans dans l'atmosphère terrestre. Il réagit avec l'ozone dans la troposphère selon le mécanisme suivant:



où  $k_3$  et  $k_4$  sont les constantes de vitesse des réactions (3) et (4) respectivement, P et P' les produits des réactions (3) et (4) respectivement.

**14-** Montrer que pour des concentrations initiales de DMS en large excès par rapport à la concentration initiale d'ozone  $[\text{O}_3]_0$ , la vitesse de disparition de  $[\text{O}_3]$  peut se mettre sous la forme:

$$-d \ln[\text{O}_3]/dt = (k_3 + k_4[\text{DMS}]_0)$$

15- Que pouvez-vous déduire du graphe ci-après ?

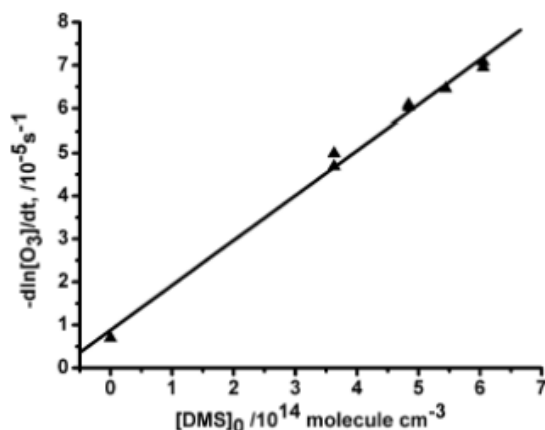


Figure 2 : Variation de  $-d \ln[O_3]/dt$  en fonction de  $[DMS]_0$ . Ref. [2].

### Exercice 16

#### Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui comportent un site actif sur lequel se fixe le substrat (réactif) et s'opère la transformation en produit. La structure du site actif est spécifique de la réaction qu'il catalyse et elle retrouve sa forme initiale après libération du (ou des) produits formés. L'enzyme glucose oxydase catalyse l'oxydation par le dioxygène du D-glucose en acide D-gluconique, appelés par la suite glucose et acide gluconique.



Figure 1 Structures spatiales des formes linéaires du D-glucose et de l'acide D-gluconique

#### I.A.1) Rôle d'un catalyseur

Le profil réactionnel d'une réaction est reproduit figure A ci-dessous.

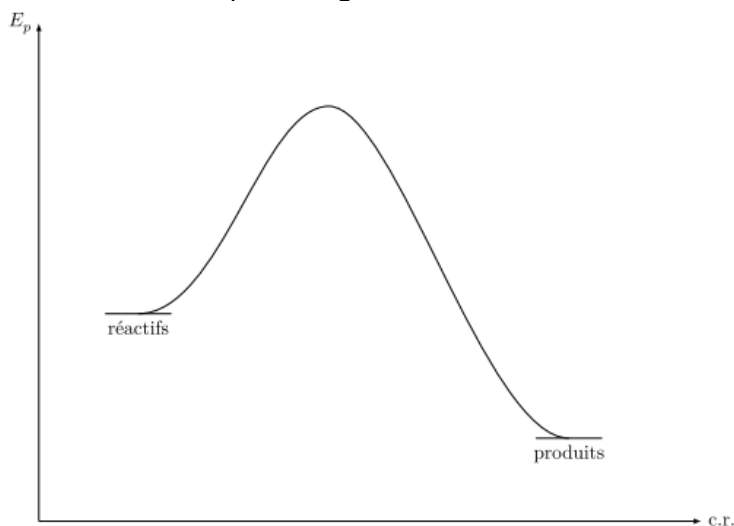


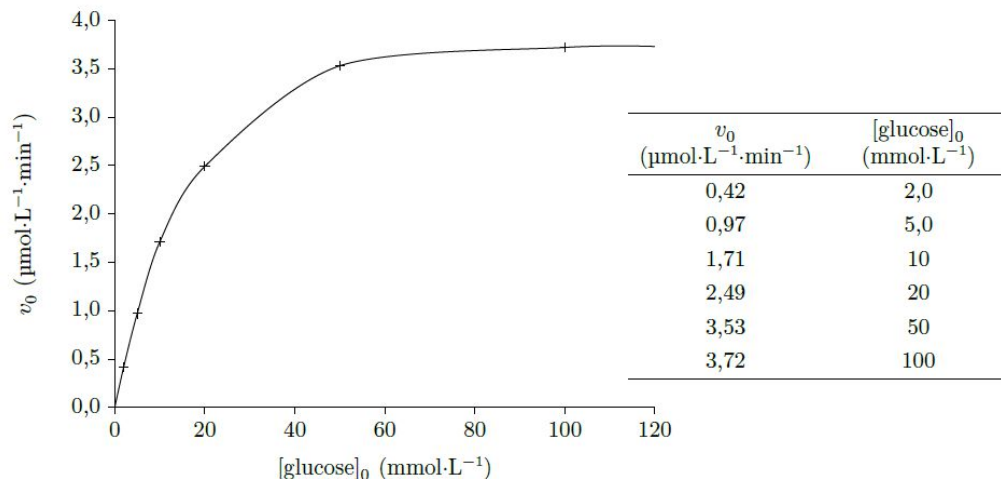
Figure A Profil réactionnel d'une réaction

- Quelle(s) information(s) fournit ce profil réactionnel sur la réaction ?
- Tracer, sur cette figure, l'allure d'un profil réactionnel de cette même réaction catalysée.
- Expliciter l'influence de la catalyse sur la thermodynamique et la cinétique d'une réaction. La catalyse enzymatique se distingue-t-elle des autres types de catalyse ?

#### I.A.2) Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michaelis-Menten

À 20 °C et en solution à pH tamponné égal à 7, on détermine expérimentalement, pour différentes concentrations initiales en glucose, la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase ; la glucose oxydase est introduite en proportions catalytiques par rapport

au glucose. La courbe tracée figure 2 représente l'évolution de la vitesse initiale de cette réaction. La concentration en dioxygène dissous reste constante.



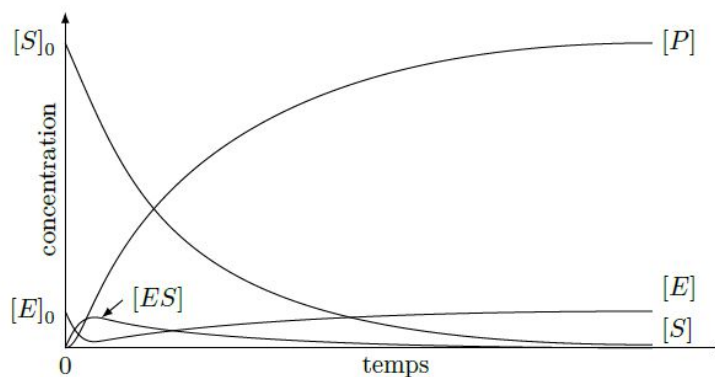
**Figure 2** Évolution de la vitesse initiale d'oxydation du glucose

Le modèle choisi pour rendre compte de la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène, catalysée par la glucose oxydase, est celui de Michaelis-Menten qui est un des modèles de mécanisme réactionnel les plus couramment utilisés pour les réactions catalysées par une enzyme. Ce mécanisme s'écrit :



où E désigne l'enzyme (glucose oxydase), S le substrat (glucose), ES le complexe enzyme-substrat formé et P le produit (acide gluconique) et où  $k_a$ ,  $k'_a$  et  $k_b$  sont les constantes cinétiques des différentes étapes.

Le volume réactionnel est supposé constant au cours de la transformation du glucose en acide gluconique. On note  $[X]$  la concentration de l'espèce X dans le milieu réactionnel à un instant t donné et  $[X]_0$  cette concentration à l'instant initial. Le schéma de la figure 3 représente l'évolution temporelle des concentrations du substrat (S), du produit (P), de l'enzyme (E) et du complexe enzyme-substrat formé (ES) au cours de la réaction pour des valeurs relatives de constantes de vitesse  $k_a$ ,  $k'_a$  et  $k_b$ .



**Figure 3** Évolution de la concentration des espèces mises en oeuvre dans le modèle de Michaelis-Menten

Le modèle de Michaelis-Menten présente trois caractéristiques principales au niveau cinétique :

- pour une concentration initiale donnée de substrat, notée  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme,  $[E]_0$  ;
- pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une faible concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à  $[S]_0$  ;
- pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une forte concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de  $[S]_0$  et atteint une valeur maximale  $v_{\max}$ .

### À propos des résultats expérimentaux

- Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase.
- Comment obtenir expérimentalement la valeur de la vitesse initiale ? La réponse pourra s'appuyer sur un schéma.
- Analyser l'allure de la courbe. Comment interpréter l'asymptote horizontale pour des valeurs élevées de la concentration initiale en glucose ?

### À propos du modèle

d) Préciser pour quelle(s) espèce(s) chimique(s) l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable et sur quel intervalle de temps. Justifier.

e) Écrire la loi de conservation de l'enzyme à l'instant  $t$ ,  $[E]_0$  représentant la concentration initiale en enzyme.

f) Sachant que l'enzyme est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose, que peut-on dire de la concentration du glucose libre par rapport à la concentration totale du glucose ?

g) Montrer que l'expression de la vitesse  $v$  dans le cadre de ce modèle peut s'écrire :  $v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$ . Préciser

l'expression de  $v_{\max}$  et de  $K_m$ .

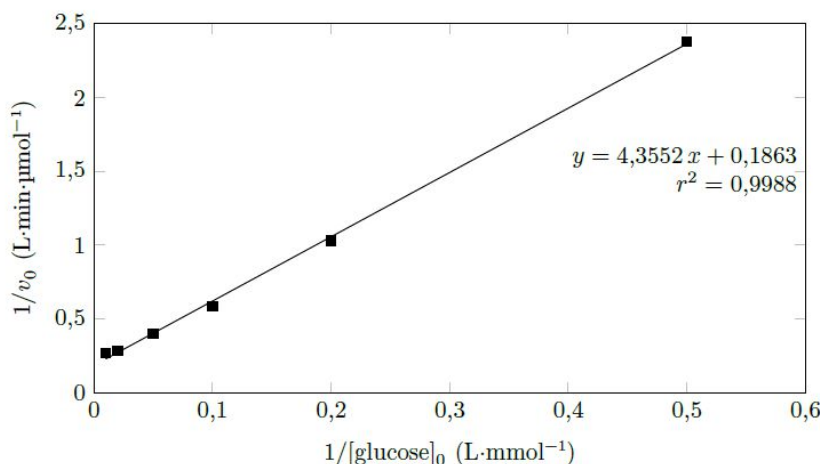
### Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle

h) Quelle(s) caractéristique(s) cinétique(s) du modèle de Michaelis-Menten rend(ent) compte des résultats expérimentaux obtenus ?

i) Proposer une estimation de la valeur expérimentale de  $v_{\max}$  pour la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase.

j) À partir des résultats expérimentaux (figure 2), on réalise le tracé de Lineweaver-Burk, courbe représentative de  $\frac{1}{v_0}$  en fonction de  $\frac{1}{[\text{glucose}]_0}$  (figure 4). La courbe est ajustée par une fonction de référence

affine, le carré du coefficient de corrélation linéaire associé  $r^2$  est 0,9988. En déduire une seconde estimation de la valeur de  $v_{\max}$ . Commenter ce résultat et discuter de la donnée du carré du coefficient de corrélation linéaire  $r^2$  pour la validation du modèle de Michaelis-Menten pour cette réaction.



**Figure 4** Tracé de Lineweaver-Burk pour la réaction d'oxydation du glucose