

Les GP en force

DSJANET

Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de Génie des Procédés

USTHB, le 11/04/2001.

2^{ème} Epreuve de moyenne durée de Chimie Physique

Questions de cours.

1- Définir ce qu'est la catalyse

- Caractéristiques
- Spécificité

2 - Quelle est la différence entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène?

Exercice 1

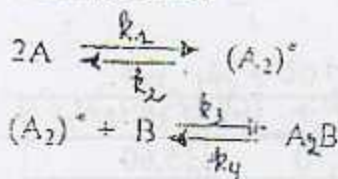
Soit la réaction suivante :



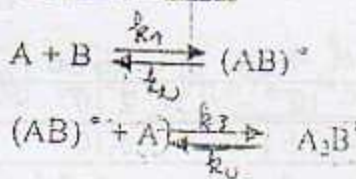
L'expérience montre que $v = \frac{0.9[A]^2[B]}{1 + 2[A]} = \frac{d[A_2B]}{dt}$

En se basant sur les deux mécanismes suivants, proposer le mécanisme de la réaction

1^{er} mécanisme :

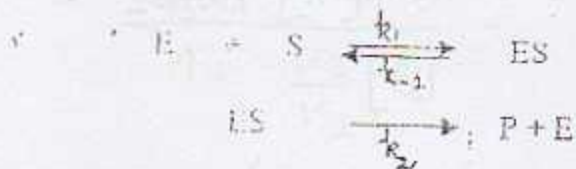


2^{ème} mécanisme



Exercice 2

Le modèle Michaelis permet d'interpréter la cinétique de nombreuses réactions enzymatiques, dans lesquelles un réactif S (substrat) est transformé en un produit P, et ce grâce à un enzyme E. Le mécanisme réactionnel, décrit ci-dessous, est valable essentiellement au début de la réaction.



1). Que représente le symbole ES dans le mécanisme.

2). On note $v = \frac{d[P]}{dt}$ la vitesse de la réaction décrite par le mécanisme ci-dessus, et $[E]_0$ la concentration initiale en enzyme.

- a - Montrer que v peut se mettre sous la forme $v = \frac{V_M \cdot [S]}{K_M + [S]}$
- b - Donner l'expression de V_M et de K_M .
- c - Quelle est la limite asymptotique de v lorsque $[S]$ tend $+\infty$? Retrouver par un raisonnement physique l'expression de cette limite.
- d. 1- Tracer l'allure de $v = f([S])$ et montrer que ce graphe permet d'avoir accès expérimentalement à V_M et K_M .
- 2- Quelle autre représentation permet d'estimer plus précisément les valeurs de K_M et V_M ?
- 3- Donner explicitement la nouvelle fonction à tracer de façon à repérer sur le graphe V_M et K_M .
- 4- Expliquer pourquoi cette nouvelle représentation permet une détermination plus précise de K_M et de V_M par rapport au tracé du 2. d.
- 3) Peut-on déduire de ces valeurs une limite inférieure pour k_1 ? Si oui, donner sa valeur.

Données :

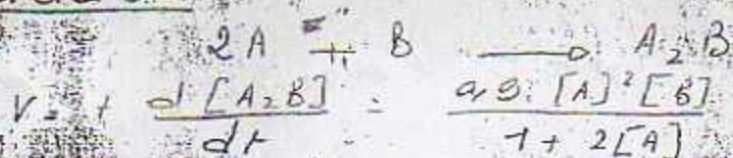
$$[E]_0 = 10^{-5} \text{ mol/l.}$$

$1/[S]$ l/mol	1000	500	200	100	50
$[S]$ (mol/l)	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$
$10^3 v$ (mol/l.s)	2,91	5,10	9,24	12,70	15,60
$10^4 / v$ (s/mol)	3,43	1,96	1,08	0,78	0,64

Bonne chance

Les GP en force

exercice 1



Les GP en force

1^{er} mécanisme



principe de l'état stationnaire

$$\frac{d[A_2^+]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_2 [A_2^+] + k_3 [A_2B] - k_3 [A_2^+] [B] = 0$$

$$= 0 \quad [A_2^+] = \frac{k_1 [A]^2 + k_3 [A_2B]}{k_2 + k_3 [B]}$$

la loi de vitesse doit être exprimé par rapport à A_2B

$$v = -k_4 [A_2B] + k_3 B \cdot [A_2^+]$$

$$= k_3 \cdot B \cdot \left[\frac{k_1 [A]^2 + k_3 [A_2B]}{k_2 + k_3 [B]} \right] + k_4 A_2B$$

$$= \frac{k_3 k_1 [A]^2 [B] + k_3 k_4 [A_2B] [B] - k_4 k_2 [A_2B] - k_3 k_4 [A_2B] [B]}{k_2 + k_3 [B]}$$

$$= \frac{k_3 k_1 [A]^2 [B] - k_4 k_2 [A_2B]}{k_2 + k_3 [B]}$$

$$\frac{-k_3 k_1 [A]^2 [B]}{1 + \frac{k_3 [B]}{k_2}} - \frac{k_4 k_2 [A_2B]}{1 + \frac{k_3 [B]}{k_2}}$$

ce n'est pas le mécanisme correspondant

2^{ème} mécanisme

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1 [A][B] - k_2 [AB^*] + k_4 [A_2B] - k_3 [A][AB^*] = 0 = 0$$

$$[AB^*] = \frac{k_1 [A][B] + k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

$$v = k_4 [A_2B] + k_3 [A][AB^*]$$

$$= \frac{k_4 [A_2B] + k_3 [A] \left(\frac{k_1 [A][B] + k_4 [A_2B]}{k_2 + k_3 [A]} \right)}{1 + \frac{k_3 [A]}{k_2}}$$

Les GP en force

$V = \frac{d[P]}{dt}$ $[E_0]$ est initial de E l'enzyme

$$V = \frac{V_M \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

$$V = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$$

principe de l'état stationnaire $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] - k_1' [ES] - k_2 [ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E][S]}{k_1' + k_2}$$

or on a $[E_0] = [E] + [ES]$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{k_1 [E_0][S]}{k_1' + k_2} - \frac{k_1 [S][ES]}{k_1' + k_2}$$

$\Rightarrow [E] = [E_0] - [ES]$

$$[ES] \left(1 + \frac{k_1 [S]}{k_1' + k_2} \right) = \frac{k_1 [E_0][S]}{k_1' + k_2}$$

$$[ES] (k_1' + k_2 + k_1 [S]) = k_1 [E_0][S]$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{k_1 [E_0][S]}{k_1' + k_2 + k_1 [S]}$$

$$V = k_2 [ES] = \frac{k_2 k_1 [E_0][S]}{k_1' + k_2 + k_1 [S]}$$

On divise par k_1

$$V = \frac{k_2 [E_0][S]}{\frac{k_1' + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{V_M [S]}{K_M + [S]}$$

$V_M = k_2 [E_0]$ $K_M = \frac{k_1' + k_2}{k_1}$

$[S] \rightarrow 0 + \infty$ $[K_M] =$ concentration : affinité
 1/2 substrat vis-a-vis de l'enzyme $K_M \rightarrow$ affinité petit

$$V = \frac{V_M [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{V_M} + \frac{K_M}{V_M} \frac{1}{[S]}$$

$$= \frac{-k_4 k_2 [A_2 B] - k_4 k_3 [A_2 B] [A] + k_1 k_3 [A]^2 [B] + k_3 k_4 [A] [A_2 B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

$$= \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [A]} - \frac{k_4 k_2 [A_2 B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

or $[A_2 B] = K [A]^2 [B]$

$$V = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [A]} - \frac{k_4 k_2 K [A]^2 [B]}{k_2 + k_3 [A]}$$

$$= \frac{(k_1 + k_3 - k_4 k_2 K) [A]^2 [B]}{1 + \frac{k_3}{k_2} [A]}$$

c'est le mécanisme de la réaction proposé

Avec

$$\begin{cases} k_1 + k_3 - k_4 k_2 = 0,9 \\ k_3/k_2 = 2 \end{cases}$$

Questions de cours

- Si le catalyseur et le réactif sont de même phase (L/L, S/S) on parle de catalyse homogène
- Si le catalyseur et le réactif sont de phase différente (L/L, S/S) on parle de catalyseur hétérogène

Les GP en force

$$t_{0\alpha} = \frac{g \cdot b}{2 \cdot \pi \cdot f} = \frac{21 \cdot 3 \cdot 10^3}{974 \cdot 10^4} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10$$

$$t_{0\alpha} = \frac{1}{\text{pente}} = \frac{K_M}{V_M} = 3142 \cdot 10^{-2}$$

l'ordonnée à l'origine $\frac{V_M}{K_M} = 6 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{K_M}{V_M} = 3142 \cdot 10^{-2} = 6 \quad K_M = V_M \cdot 3142 \cdot 10^{-2} \text{ mol l.s.}$$

$$\Rightarrow K_M = 2.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Exo A.2

Les GP en force