

DS n°3 – CORRECTION THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE

Correction Problème n°1 : Étude thermodynamique de la synthèse de l'ETBE (Agro-Véto A 2022)

Q1.

à 25 °C avec les T_{eb} du tableau 1 :

A : gazeux ; E : liquide ; B : liquide

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(B) - \Delta_f H^\circ(A) - \Delta_f H^\circ(E)$$

$$\Delta_r H^\circ = -351 - (-18) - (-276)$$

$$\Delta_r H^\circ = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, la transformation est **exothermique**.

Q2.

E ($T_{eb} = 73 \text{ °C}$) et **B** ($T_{eb} = 79 \text{ °C}$) sont **liquides** à 67 °C et sous 1 bar donc ils le seront encore sous 15 bar.

Pour A, à 67 °C, P_{sat} est comprise entre 7,7 et 9,7 bar.

Comme P (15 bar) > P_{sat} alors A est à l'état liquide.

Les conditions sont telles que **le système est liquide homogène**.

Q3.

$$\sum v_i \cdot c_{p,i}^\circ = 218 - 121 - 112 = -15 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{d'après la loi de Kirchhoff : } d\Delta_r H^\circ = \sum v_i \cdot c_{p,i}^\circ \times dT$$

après intégration entre T_0 et T_1 :

$$\Delta_r H^\circ(T_1) - \Delta_r H^\circ(T_0) + \sum v_i \cdot c_{p,i}^\circ \times (T_1 - T_0)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \sum v_i \cdot c_{p,i}^\circ \times (T_1 - T_0)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = -57 \cdot 10^3 - 0,630 \cdot 10^3$$

terme négligeable

La contribution des $c_{p,i}^\circ$ est bien négligeable.

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ(298)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Q4.

On part d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

$$\text{d'après la loi de Van't Hoff } d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ(T_1) / RT^2$$

si on augmente T ($dT > 0$), comme $\Delta_r H^\circ(T_1) < 0$ alors $d \ln K^\circ < 0$.

$\ln K^\circ$ diminue donc K° diminue (\ln est une fonction croissante).

On a donc $Q > K^\circ$, le système évolue spontanément dans le sens indirect.

Si on augmente T, la transformation évolue dans le sens indirect de la réaction.

Ceci est défavorable pour la production de B.

Q5.

Les trois constituants étant en phase liquide, la pression n'a pas d'influence sur l'activité des espèces. Q reste inchangé, le système n'évolue pas.

La pression n'a pas d'influence sur le sens d'évolution de la transformation.

Le choix de la pression à 15 bar permet juste d'avoir A sous forme liquide ce qui simplifie les conditions opératoires.

Q6.

$$\begin{array}{l} \text{mol} \quad A + E = B \\ \text{EI} \quad n_0 \quad \alpha \cdot n_0 \quad 0 \\ t \quad n_0 - \xi \quad \alpha \cdot n_0 - \xi \quad \xi \\ n_{\text{tot}} = n_0 - \xi + \alpha \cdot n_0 - \xi + \xi = n_0 \cdot (1 + \alpha) - \xi \end{array}$$

L'activité d'une espèce en phase liquide homogène est égale à sa fraction molaire : $a_i = x_i$.

$$Q = x_B / (x_A \cdot x_E) \text{ avec } x_i = n_i / n_{\text{tot}}$$

$$\text{après simplifications, } Q = (n_B \cdot n_{\text{tot}}) / (n_A \cdot n_E)$$

$$Q = \frac{\xi \cdot (n_0 \cdot (1 + \alpha) - \xi)}{(n_0 - \xi) \cdot (\alpha \cdot n_0 - \xi)}$$

Q7.

par définition : $\theta = \xi / n_0$

On divise l'expression obtenue en Q6 par n_0^2 au numérateur comme dénominateur, ce qui donne :

$$Q = \frac{\theta \cdot (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \cdot (\alpha - \theta)}$$

à l'équilibre $Q = K_1$

$$\theta \text{ est solution de } K_1 = \frac{\theta \cdot (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \cdot (\alpha - \theta)}$$

Dans les proportions stœchiométriques, $\alpha = 1$, il vient :

$$\frac{\theta \cdot (2 - \theta)}{(1 - \theta)^2} = K_1$$

La résolution (solveur ou équation du 2nd degré) donne $\theta = 0,82$.

Q8.

$$Q = \frac{\theta \cdot (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \cdot (\alpha - \theta)} = A \cdot \frac{(1 + \alpha - \theta)}{(\alpha - \theta)}$$

$$\frac{dQ}{d\alpha} = A \cdot \frac{1 \times (\alpha - \theta) - (1 + \alpha - \theta) \times 1}{(\alpha - \theta)^2}$$

$$\frac{dQ}{d\alpha} = -A \cdot \frac{1}{(\alpha - \theta)^2}$$

$A = \theta / (1 - \theta) > 0$ car θ est compris entre 0 et 1.

$dQ/d\alpha < 0$, Q est une fonction décroissante de α .

Partant d'un état d'équilibre $Q = K_1$, si on ajoute de l'éthanol α augmente donc Q diminue.

On a alors $Q < K_1$.

La transformation évolue dans le sens direct de la réaction.

L'ajout d'éthanol déplace l'équilibre dans le sens direct et augmente donc le rendement de la synthèse.

Q9.

$$K_1 = \frac{\theta \cdot (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \cdot (\alpha - \theta)}$$

Un large excès d'éthanol correspond à α tendant vers l'infini alors $\frac{(1 + \alpha - \theta)}{(\alpha - \theta)}$ tend vers 1.

On a alors $K_1 = \frac{\theta}{(1 - \theta)}$, soit $\theta = \frac{K_1}{(1 + K_1)}$

$\theta = 0,97$ qui est la valeur maximale que peut attendre θ .

Un large excès d'éthanol permet de rendre la réaction quasi-totale.

Q10.

Pour une valeur de α fixée, on a montré que l'équilibre est déplacé dans le sens indirect quand la température augmente.

De plus, à T fixée, on a montré que l'équilibre est déplacé dans le sens direct quand α augmente.

La courbe devrait donc être une fonction décroissante de T et le taux de conversion une fonction croissante de α .

C'est bien valable pour $T > 67^\circ\text{C}$.

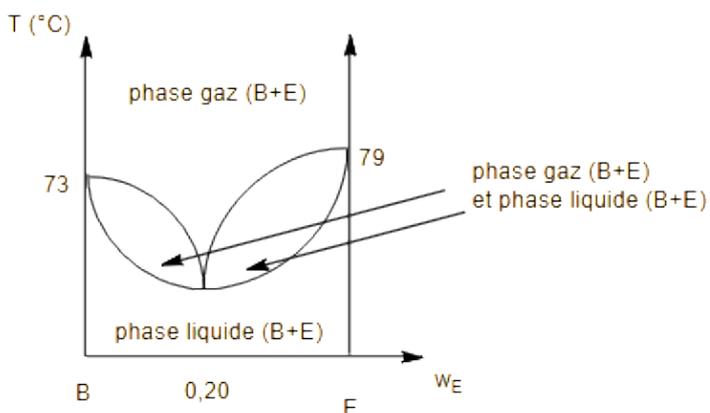
Il n'est pas « normal » d'avoir une partie croissante sur ces courbes ainsi que des croisements des courbes. Le comportement des courbes avant 67°C est incohérent avec l'étude.

Une des explications peut être que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint pour des températures inférieures à 67°C , la cinétique de la réaction pouvant être trop lente pour atteindre l'état d'équilibre.

Q11.

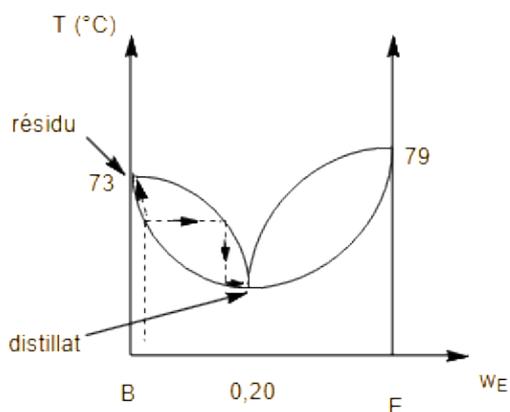
Le mélange liquide est homogène (hypothèse 1 de l'étude).

On porte w_E , l'homoazéotrope a pour abscisse : $w_H = 1 - 0,80 = 0,20$



L'homoazéotrope est nécessairement à minimum de température afin d'expliquer que le distillat soit impur.

Le distillat contient au moins 20 % d'éthanol soit 80 % d'ETBE au mieux.



Q12.

Afin que le résidu soit constitué de B pur, il faut que le mélange initial à distiller ait une composition $w_E < 0,20$.

D'après la question Q6 : $n(B) = \xi$ et $n(E) = \alpha.n_0 - \xi$

$$w_E = m(E)/(m(B)+m(E))$$

$$w_E = n(E).M(E) / (n(B).M(B) + n(E).M(E)) = 1 / ((n(B).M(B))/(n(E).M(E)) + 1)$$

Il faut $w_E < 0,20$

$$(n(B).M(B))/(n(E).M(E)) + 1 > 1/0,20$$

$$(n(B).M(B))/(n(E).M(E)) > 4$$

$$(\xi.M(B))/((\alpha.n_0 - \xi).M(E)) > 4$$

$$(\theta.M(B))/((\alpha - \theta).M(E)) > 4$$

$$\theta/(\alpha - \theta) > 4.M(E)/M(B)$$

Après calculs, on obtient :

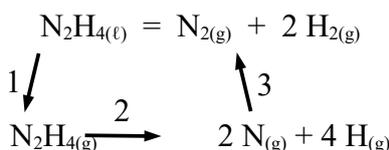
$$\alpha < \theta.(1 + M(B)/(4.M(E)))$$

ce qui donne une contrainte sur la composition du mélange initial de la synthèse de l'ETBE.

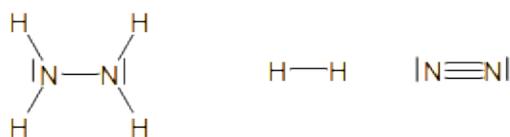
Correction Problème n°2 : Décomposition de l'hydrazine (Agrégation externe de Physique-Chimie option Physique 2020)

A1. La réaction standard de formation d'un constituant physico-chimique à la température T est la réaction qui **forme ce constituant à partir des éléments qui le constitue pris dans leur état standard de référence à T**, la réaction étant équilibrée avec un **coefficient stœchiométrique de +1 pour le constituant**.

A2.



Structures de Lewis des molécules étudiées :



D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ + 4 \times D(\text{N-H}) + 1 \times D(\text{N-N}) - 1 \times D(\text{N}\equiv\text{N}) - 2 \times D(\text{H-H})$$

$$\Delta_r H^\circ = -50,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la transformation est **exothermique**.

A3.

$$\Delta_r S^\circ = \sum v_i \cdot S^\circ_{m,i}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times S^\circ_m(\text{H}_2) + S^\circ_m(\text{N}_2) - S^\circ_m(\text{N}_2\text{H}_4)$$

$$\Delta_r S^\circ = 331,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ > 0$ donc le désordre du système augmente ce qui est cohérent avec l'augmentation du nombre d'espèces gazeuses (0 à 3).

A4.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -149,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A5.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

Si le système ne contient que de l'hydrazine liquide : $Q = 0$ car $a(\text{N}_2) = a(\text{H}_2) = 0$.

donc $\ln Q = -\infty$

$$\Delta_r G = -\infty < 0$$

La condition d'évolution spontanée est $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$.

$\Delta_r G^\circ < 0$, il vient $d\xi > 0$.

L'hydrazine liquide se décompose spontanément en $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$.

L'hydrazine liquide n'est donc pas stable.

A6.

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ$$

$$K^\circ = 1,4 \cdot 10^{26}$$

A7.

Pour une transformation isobare et isotherme :

$$\Delta H = Q \text{ avec } \Delta H = \Delta_r H^\circ \cdot \xi$$

$$\xi = Q / \Delta_r H^\circ \text{ avec } Q = -1,0 \cdot 10^8 \text{ J (le système doit fournir } 1,0 \cdot 10^8 \text{ J)}$$

$$\xi = 1,99 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$K^\circ > 10^4$, on peut supposer la réaction totale : $\xi = n(\text{N}_2\text{H}_4)_0$

$$m(\text{N}_2\text{H}_4) = n(\text{N}_2\text{H}_4)_0 \cdot M(\text{N}_2\text{H}_4)$$

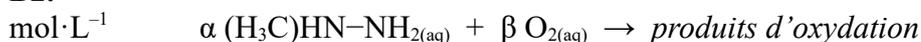
$$m(\text{N}_2\text{H}_4) = 63,6 \text{ kg}$$

la densité valant 1, $V(\text{N}_2\text{H}_4) = 64 \text{ L}$

B1.

$$v = -1/\alpha \times d[\text{MH}]/dt = -1/\beta \times d[\text{O}_2]/dt$$

B2.



$$\begin{array}{l} \text{EI} \\ t \end{array} \quad \begin{array}{l} [\text{MH}]_0 \\ [\text{MH}]_{0-\alpha \cdot x} \end{array} \quad \begin{array}{l} [\text{O}_2]_0 \\ [\text{O}_2]_{0-\beta \cdot x} \end{array}$$

$$\Delta[\text{MH}] / \Delta[\text{O}_2] = \alpha / \beta$$

avec le tableau 1 :

Temps (min)	40	130	445	1540
$\Delta[\text{MH}] \times 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	-0,08	-0,26	-0,68	-1,3
$\Delta[\text{O}_2] \times 10^4 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	-0,17	-0,54	-1,32	-2,64
$\Delta[\text{MH}] / \Delta[\text{O}_2]$	0,47	0,48	0,52	0,49

Aux incertitudes près, $\Delta[\text{MH}] / \Delta[\text{O}_2] = \alpha / \beta = 1/2$

On obtient $\alpha = 1$ et $\beta = 2$.

B3.

La réaction ayant un ordre : $v = k \cdot [\text{MH}]^p \cdot [\text{O}_2]^q$

B4.

La méthode de dégénérescence de l'ordre consiste à **introduire initialement un des deux réactifs en excès**. Par exemple MH en excès alors $[\text{MH}](t) \approx [\text{MH}]_0$

La vitesse devient : $v = k \cdot [\text{MH}]_0^p \cdot [\text{O}_2]^q$

soit $v = k_{\text{app}} \cdot [\text{O}_2]^q$ avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{MH}]_0^p$

La vitesse ne dépend désormais que d'une seule concentration.

B5.

$[O_2]_0/2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ dans le cas le plus défavorable ($[O_2]_0 = 3,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$[MH]_0/1 = 5,0 \cdot 10^{-3}$

On a donc $[MH]_0/1 > 10 \times [O_2]_0/2$, donc on peut considérer que dans les 4 expériences MH est introduit en excès.

$$v_0 = -1/2 \times d[O_2]/dt = k_{app} \cdot [O_2]_0^q$$

$$-d[O_2]/dt = 2 \cdot k_{app} \cdot [O_2]_0^q$$

$$\ln(-d[O_2]/dt) = \ln(2 \cdot k_{app}) + q \cdot \ln[O_2]_0$$

Le tracé de $\ln(-d[O_2]/dt)$ en fonction de $\ln[O_2]_0$ doit donner une droite de pente q.

On obtient par régression linéaire : $\ln(-d[O_2]/dt) = 0,998 \cdot \ln[O_2]_0 - 4,49$

On a donc $q = 1$.

B6.

On remarque que $t_{1/2}$ est indépendant de $[O_2]_0$.

$-d[O_2]/dt = 2 \cdot k_{app} \cdot [O_2]_0^1$ en supposant un ordre 1 valable au cours du temps

$$d[O_2]/[O_2] = -2 \cdot k_{app} \cdot dt$$

on intègre entre l'instant initial et la demi-réaction :

$$\ln([O_2]_{1/2}/[O_2]_0) = -2 \cdot k_{app} \cdot t_{1/2} \quad \text{avec } [O_2]_{1/2} = [O_2]_0/2$$

$$\ln(1/2) = -2 \cdot k_{app} \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln(2) / (2 \cdot k_{app})$$

Pour un ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de $[O_2]_0$.

C'est bien ce qui est observé (aux incertitudes près), donc **la réaction est d'ordre 1 vis à vis de O_2 .**

B7.

Avec un ordre 1 vis à vis de MH : $k_{app} = k \cdot [MH]_0$

$$t_{1/2} = \ln(2) / (2 \cdot k \cdot [MH]_0)$$

$$k = \ln(2) / (2 \cdot t_{1/2} \cdot [MH]_0)$$

On prend une valeur moyenne pour $t_{1/2}$ sur les 4 expériences : $t_{1/2} = 62,5 \text{ min}$

$$[MH]_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il vient **$k = 1,11 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.**

B8.

La loi d'Arrhénius : $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

On fait le rapport de deux constantes de vitesse à des températures différentes pour éliminer A.

$$k(T_2)/k(T_1) = \exp(-E_a/R \times (1/T_2 - 1/T_1))$$

Il vient $E_a = -R \times \ln(k(T_2)/k(T_1)) / (1/T_2 - 1/T_1)$

$$E_a = -8,31 \times \ln(2,62/1,11) / (1/313 - 1/298)$$

$$E_a = 44,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

B9.

On a établi $v = k \cdot [MH] \cdot [O_2]$

Pour un acte élémentaire, la loi de Van't Hoff stipule que les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques. Or l'ordre partiel vis à vis de O_2 est de 1 pour un coefficient stœchiométrique de 2.

La réaction n'est donc pas un acte élémentaire.

B10.

$$-d[\text{O}_2]/dt = v_1 + v_3$$

$$\text{AEQS à X : } d[\text{X}]/dt = 0 = v_1 - v_2$$

$$v_1 = v_2$$

$$\text{AEQS à Y : } d[\text{Y}]/dt = 0 = v_2 - v_3$$

$$v_2 = v_3$$

$$\text{AEQS à Z : } d[\text{Z}]/dt = 0 = v_3 - v_4$$

$$v_3 = v_4$$

$$\text{on a } v_1 = v_3$$

$$-d[\text{O}_2]/dt = 2.v_1$$

$$-d[\text{O}_2]/dt = 2.k_1.[\text{MH}].[O_2]$$

B11.

L'étude cinétique a établi un ordre partiel de 1 vis à vis de MH et vis à vis de O₂.

$$v = -1/2 d[\text{O}_2]/dt = k_1.[\text{MH}].[O_2]$$

La loi de vitesse découlant du mécanisme est **en accord** avec l'étude cinétique.

Correction Problème n°3 : Solubilité du dioxygène dans l'eau de mer (Mines-Ponts PC 2024)

Q1.

$$O_{2(g)} = O_{2(aq)}$$

$$K_H = [O_2]/c^\circ / P(O_2)/P^\circ$$

$$[O_2] = c^\circ \times P(O_2)/P^\circ \times K_H$$

$$[O_2] = 1 \times 0,20 / 1 \times 1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[O_2] = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q2.

$$\text{loi de Van't Hoff : } d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$$

Partant d'un système à l'équilibre $Q = K^\circ$, si la température augmente : $dT > 0$.

Or $\Delta_r H^\circ < 0$, il vient $d \ln K^\circ < 0$.

$\ln K^\circ$ diminue donc K° diminue (ln fonction croissante).

On a $Q > K^\circ$, le système évolue dans le sens indirect, $O_{2(aq)}$ forme $O_{2(g)}$.

La solubilité de O_2 diminue quand la température augmente.

$$d \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ / RT^2 \times dT$$

$$dK^\circ / K^\circ = \Delta_r H^\circ / RT^2 \times dT$$

$$K^\circ = (s/c^\circ) / (P(O_2)/P^\circ)$$

$$dK^\circ / K^\circ = ds/s$$

$$\text{Il vient } ds/s = \Delta_r H^\circ / RT^2 \times dT$$

$$ds/s = -12 \cdot 10^3 / (8,31 \times 298^2) \times (+6)$$

$$ds/s = -0,10$$

La solubilité diminue de 10 % quand la température augmente de 6 °C.

Q3.

$$\text{on étudie } O_{2(g)} = O_{2(aq)}$$

dn étant la quantité de matière de O_2 qui se dissout dans l'eau pendant dt

si $c < c_\infty$: la saturation n'est pas atteinte, du O_2 gazeux se dissout dans l'eau donc $dn > 0$.

si $c > c_\infty$: la solution est sursaturée, O_2 dissous se transforme en O_2 gazeux : $dn < 0$.

Il y a donc un signe – dans l'expression : $dn/dt = -k_t \cdot (c - c_\infty) \cdot S$

$$dn/dt \text{ est en } \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(c - c_\infty) \text{ en } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$S \text{ en } \text{m}^2$$

$$k_t \text{ est donc en } \text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (unité pratique)}$$

$$k_t \text{ est en } \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (unité SI)}$$

Q4.

$$\text{loi d'Arrhénius : } k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/R \times 1/T$$

Le tracé de $\ln k$ en fonction de $1/T$ donne une droite de pente $-E_a/R$.

$$-E_a/R = -950$$

$$E_a = 7,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q5.

On considère un volume V d'eau de surface S et de profondeur ℓ .

n est la quantité de O_2 dans le volume V , c sa concentration.

$$n = c.V = c.S.\ell$$

$$dn = dc.S.\ell$$

$$\text{or } dn = -k_t.(c - c_\infty).S.dt$$

$$-k_t.(c - c_\infty).S.dt = dc.S.\ell$$

$$dc/(c - c_\infty) = -k_t/\ell .dt$$

on intègre entre deux concentrations c_1 et c_2 :

$$\ln((c_2 - c_\infty)/(c_1 - c_\infty)) = -k_t/\ell .(t_2 - t_1) = -k_t/\ell .\Delta t$$

$$c_1 = 0,90.c_\infty \text{ et } c_2 = 0,99.c_\infty$$

$$\ln((c_2 - c_\infty)/(c_1 - c_\infty)) = \ln(-0,01/-0,10) = \ln(0,1)$$

$$\Delta t = \ell.\ln(10)/k_t$$

$$\Delta t = 0,10.\ln(10)/4,0.10^{-4} = 576 \text{ s}$$

Il faut un peu moins de 10 min.

Correction Problème n°4 : Étude cinétique d'une catalyse asymétrique (G2E 2024)

Q1.

La température optimale est de 50 °C.

- **avant 50 °C**, la concentration en produit augmente avec la température car la réaction est plus rapide, **conséquence de la loi d'Arrhénius**.
- **après 50 °C**, la concentration en produit diminue, la réaction est donc moins rapide car **l'enzyme est de plus en plus dénaturée** et ne peut plus jouer son rôle de catalyseur.

Rem : Quand la température augmente, l'agitation thermique est plus importante ce qui casse les liaisons intermoléculaires responsables de la structure tridimensionnelle de l'enzyme. Le site actif de l'enzyme ne peut plus jouer son rôle de catalyseur.

Q2.

Conservation de la matière sur l'enzyme :

$$[E]_0 = [E] + [EG]$$

Q3.

L'AEQS est applicable à un **intermédiaire réactionnel** (ici EG) si **sa vitesse de disparition est bien plus importante que sa vitesse de formation** : k_{-1} et $k_2 \gg k_1$, ainsi l'intermédiaire EG ne s'accumule pas dans le milieu $[EG] \approx \text{cte}$ soit $d[EG]/dt = 0$, ceci est valable **après un court temps d'induction**.

$$v_0 = + d[P]/dt$$

$$v_0 = k_2 \cdot [EG]$$

$$\text{AEQS à EG : } d[EG]/dt = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$k_1 \cdot [E] \cdot [G] = k_{-1} \cdot [EG] + k_2 \cdot [EG]$$

$$\text{or } [E] = [E]_0 - [EG]$$

Conservation de la matière sur le substrat :

$$[G]_0 = [G] + [EG] + [P] \text{ mais au départ } [G] \gg [P] \text{ et } [G] \gg [EG] \text{ car excès le substrat}$$

$$[G] = [G]_0$$

$$k_1 \cdot ([E]_0 - [EG]) \cdot [G]_0 = k_{-1} \cdot [EG] + k_2 \cdot [EG]$$

$$k_1 \cdot [E]_0 \cdot [G]_0 = (k_2 + k_{-1} + k_1 \cdot [G]_0) \cdot [EG]$$

$$[EG] = k_1 \cdot [E]_0 \cdot [G]_0 / (k_2 + k_{-1} + k_1 \cdot [G]_0)$$

$$v_0 = k_1 \cdot k_2 \cdot [E]_0 \cdot [G]_0 / (k_2 + k_{-1} + k_1 \cdot [G]_0)$$

$$v_0 = \frac{k_2 \cdot [E]_0 \cdot [G]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [G]_0}$$

on pose $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ (constante de Michaelis)

$$\text{et } v_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$$

Q5.

v_{\max} est la vitesse maximale obtenu quand $[G]_0$ est très grand. **Toutes les enzymes sont sous la forme du complexe EG, il n'y a plus d'enzyme libre, on atteint la vitesse maximale.**

K_M traduit l'affinité de l'enzyme pour le substrat, plus K_M est faible ($k_1 \gg k_{-1} + k_2$), plus l'enzyme a une affinité élevée avec le substrat, v_{\max} est atteint plus rapidement.

Q6.

$$v_0 = \frac{v_{\max} \cdot [G]_0}{[G]_0 + K_M}$$
$$\frac{1}{v_0} = \frac{[G]_0 + K_M}{v_{\max} \cdot [G]_0}$$
$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \times \frac{1}{[G]_0}$$

On trace $1/v_0$ en fonction de $1/[G]_0$.

Cela donne une droite de pente K_M/v_{\max} et d'ordonnée à l'origine $1/v_{\max}$.

• **Pour le substrat R :**

$$1/v_{\max} = 0,164 \quad \text{soit } v_{\max} = 6,1 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$
$$K_M/v_{\max} = 28,683 \quad \text{soit } K_M = 175 \text{ mmol.L}^{-1}$$

• **Pour le substrat S :**

$$1/v_{\max} = 0,3242 \quad \text{soit } v_{\max} = 3,1 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$
$$K_M/v_{\max} = 57,636 \quad \text{soit } K_M = 178 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Q7.

Les deux constantes K_M sont quasi-identiques, cela signifie que **l'enzyme a la même affinité pour chaque énantiomère R et S.**

En revanche, $v_{\max}(R) > v_{\max}(S)$, c'est à dire que **la réaction au niveau du site actif une fois le substrat fixé est plus rapide avec l'énantiomère R que l'énantiomère S (environ 2 fois plus rapide).**

L'énantiomère R réagit donc plus rapidement ce qui explique l'énantiosélectivité de la réaction.

Correction Problème n°5 : Stérilisation UHT et cinétique de dégradation des micro-organismes (Agro-Véto ATS Bio 2021)

Q1.

spores →

$$v = -d[\text{spores}]/dt = -1/V \times dN_s/dt$$

$$\text{cinétique d'ordre 1 : } v = k_s \cdot [\text{spores}]^1 = k_s/V \times N_s$$

Après simplification par V, il vient $-dN_s/dt = k_s \cdot N_s$

$$dN_s/N_s = -k_s \cdot dt$$

On intègre entre l'état initial et un instant quelconque :

$$\ln(N_s(t)/N_{s0}) = -k_s \cdot t$$

$$N_s(t) = N_{s0} \times \exp(-k_s \cdot t)$$

Q2.

à $T_{1/10}$ il reste 10 % du nombre de spores initial

$$N_s(T_{1/10}) = N_{s0}/10$$

$$N_{s0} \times \exp(-k_s \cdot T_{1/10}) = N_{s0}/10$$

$$-k_s \cdot T_{1/10} = \ln(1/10)$$

$$T_{1/10} = \ln(10)/k_s$$

Q3.

$$k_s = \ln(10)/T_{1/10}$$

$$k_s = 0,0576 \text{ min}^{-1}$$

Si on détruit 99,9 % des spores, il en reste 0,1 %.

$$N_s(T_{1/1000}) = 0,1/100 \times N_{s0} = N_{s0}/1000$$

$$N_{s0} \cdot \exp(-k_s \cdot T_{1/1000}) = N_{s0}/1000$$

$$\text{On obtient } T_{1/1000} = \ln(1000)/k_s$$

$$T_{1/1000} = 120 \text{ min}$$

Q4.

La réaction étant d'ordre 1, on a la même évolution de la population en nutriment.

$$N_{\text{nut}}(t) = N_{\text{nut}0} \cdot \exp(-k_{\text{nut}} \cdot t)$$

$$N_{\text{nut}}(t)/N_{\text{nut}0} = \exp(-k_{\text{nut}} \cdot t)$$

Après 120 min à 100 °C : $N_{\text{nut}}(40)/N_{\text{nut}0} = 0,79$.

Il y a 79 % de nutriments non altérés.

Q5.

La loi d'Arrhénius : $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

k constante de vitesse (s^{-1})

A facteur de fréquence (s^{-1})

E_a énergie d'activation (en $J \cdot \text{mol}^{-1}$)

R constante des gaz parfaits ($J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T température (K)

Q6.

On fait le rapport de deux constantes de vitesse à des températures différentes pour éliminer A.

$$k(T_2)/k(T_1) = \exp(-E_a/R \times (1/T_2 - 1/T_1))$$

$$k_s(135) = 0,0576 \times \exp(-300.10^3/8,31 \times (1/(135+273) - 1/(100+237)))$$

$$\mathbf{k_s(135) = 232 \text{ min}^{-1}}$$

$$k_{\text{nut}}(135) = 2.10^{-3} \times \exp(-120.10^3/8,31 \times (1/(135+273) - 1/(100+237)))$$

$$\mathbf{k_{\text{nut}}(135) = 0,0554 \text{ min}^{-1}}$$

Q7.

$$T_{1/1000} = \ln(1000)/k_s$$

$$T_{1/1000} = 0,30 \text{ min}$$

$$\mathbf{T_{1/1000} \approx 2 \text{ s}}$$

$$N_{\text{nut}}(t)/N_{\text{nut}0} = \exp(-k_{\text{nut}} \cdot t)$$

$$N_{\text{nut}}(t)/N_{\text{nut}0} = 0,998$$

99,8 % des nutriments sont conservés.

Le traitement UHT permet :

- **une durée de traitement beaucoup plus courte** (2 s contre 120 min pour détruire 99,9 % des spores)
- **une conservation plus importante des nutriments** (99,8 % contre 79%)