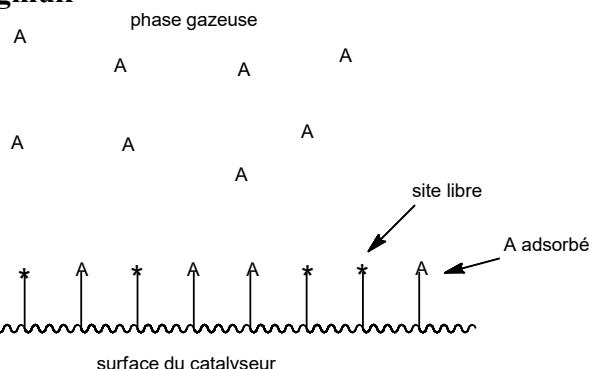


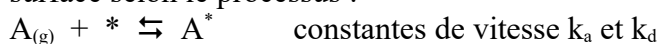
TD n°7
CIN3 – LA CATALYSE

Exercice CIN3-1 (): Isothermes d'adsorption de Langmuir**

On s'intéresse à un modèle de catalyse hétérogène proposé par Langmuir (prix Nobel 1932).



On considère l'adsorption d'un gaz A sur une surface selon le processus :



où les sites d'adsorption sont notés * et les sites occupés par une molécule A adsorbée sont notés A*.

La constante de vitesse de la réaction d'adsorption est k_a et la constante de vitesse de la réaction de désorption est k_d .

On désigne par θ le taux d'adsorption du gaz A : $\theta = \frac{\text{nombre de sites occupés par A}}{\text{nombre de sites disponibles}}$, il correspond au taux de sites occupés.

On suppose que les deux réactions sont des actes élémentaires. La vitesse de la réaction d'adsorption est donc d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en gaz A, P_A , et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants. La vitesse de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

1. Donner l'expression de la vitesse d'apparition des sites occupés, $d\theta/dt$.
2. Montrer que lorsque l'équilibre est établi le taux d'absorption à l'équilibre θ_{eq} s'exprime par $\theta_{eq} = \frac{K \cdot P_A}{1 + K \cdot P_A}$ avec $K = k_a/k_d$ la constante d'équilibre.
3. Tracer sommairement θ_{eq} en fonction de P_A . On précisera en particulier la tangente à l'origine et l'asymptote finale.

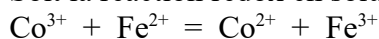
Dans le tableau ci-dessous, la quantité de gaz CO adsorbé sur une surface de graphite est mesurée par le volume V qu'occuperait ce gaz, à une pression de 1 bar et à une température de 273 K. Ce volume V est donné en fonction de la pression partielle en CO dans la phase gazeuse.

P_{CO} (bar)	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65	0,78	0,91
V (cm ³)	10,3	19,3	27,3	34,1	40,0	45,5	48,0

4. Montrer que θ est proportionnel à V.
5. Exprimer $1/V$ en fonction de $1/P$ (à l'aide des questions 2. et 4.).
6. Montrer que les données sont compatibles avec l'expression de θ_{eq} déterminée dans le modèle de Langmuir.
7. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K.

Exercice CIN3-2 (**): Réaction redox et catalyse acidobasique

Soit la réaction redox en solution aqueuse suivante :



La loi de vitesse associée est de la forme : $v = k \cdot [\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]$.

Pour mettre en évidence que la constante de vitesse dépend de l'acidité du milieu, plusieurs expériences visant à déterminer k sont menées à différents pH :

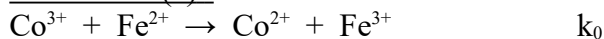
$[\text{H}^+]$ (mol·L ⁻¹)	1,00	0,80	0,67	0,50	0,40	0,30	0,25
k (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	60	80	90	115	138	175	208

1. Montrer à l'aide d'une régression linéaire que k varie selon une loi du type : $k = \alpha + \frac{\beta}{[\text{H}^+]}$. Déterminer les valeurs numériques de α et β .

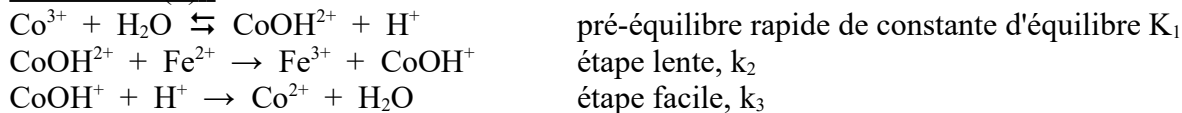
2. Justifier que H^+ soit qualifié « d'inhibiteur de la réaction ».

Pour justifier la variation de k en fonction du pH, on propose un modèle où deux mécanismes interviennent simultanément :

mécanisme (a) :



mécanisme (b) :



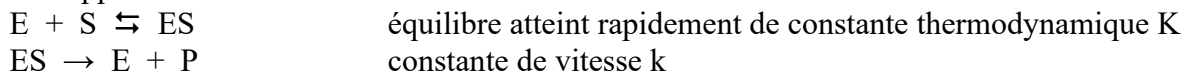
3. Exprimer la vitesse d'apparition des ions Fe^{3+} à partir des mécanismes (a) et (b) et montrer que le modèle proposé rend bien compte des résultats expérimentaux.

4. Déterminer les valeurs numériques de k_0 et k_2 sachant que $K_1 = 5,4 \cdot 10^{-3}$.

Exercice CIN3-3 (**): Catalyse enzymatique avec inhibiteur compétitif

Étude sans inhibiteur :

On rappelle le mécanisme de Michaelis et Menten :



1. Rappeler les hypothèses du modèle de Michaelis et Menten.

2. Montrer que la vitesse initiale v_0 , en fonction de la concentration initiale en substrat S , peut s'écrire :

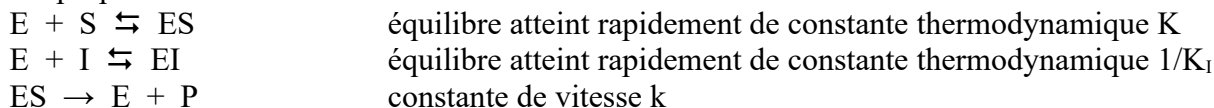
$$v_0 = \frac{v_m}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}, \text{ exprimer } v_m \text{ et } K_M \text{ en fonction des données du modèle.}$$

3. Montrer que $1/v_0$ en fonction de $1/[S]_0$ est une droite (linéarisation de Lineweaver et Burk), préciser la pente et l'ordonnée à l'origine.

Étude avec inhibiteur compétitif :

Un inhibiteur compétitif se fixe sur le même site actif que le substrat et rend l'enzyme inactive.

On propose le mécanisme suivant :



4. Exprimer v_0 en fonction de $[S]_0$ sous la forme : $v_0 = \frac{v_m^{\text{app}}}{1 + \frac{K_M^{\text{app}}}{[S]_0}}$. Préciser les expressions de v_m^{app} et K_M^{app}

en fonction de v_m , K_M , K_I et $[I]_0$.

5. Sur un même graphe, tracer trois courbes représentatives de v_0 en fonction de $[S]_0$ en précisant les points remarquables :

(a) sans inhibiteur ; (b) avec inhibiteur $[I]_{01}$; (c) avec inhibiteur $[I]_{02} > [I]_{01}$.

6. Sur un même graphe, tracer trois courbes représentatives de $1/v_0$ en fonction de $1/[S]_0$ en précisant les points remarquables :

(a) sans inhibiteur ; (b) avec inhibiteur $[I]_{01}$; (c) avec inhibiteur $[I]_{02} > [I]_{01}$.

7. Commenter chimiquement l'effet d'un compétiteur compétitif sur l'évolution de la vitesse maximale et de la constante de Michaelis.