

TD n°7 – CORRECTION
CIN3 – LA CATALYSE

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

1.

$$v = d\theta/dt = v_a - v_d$$

$$v = k_a \cdot P_A \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta$$

2.

à l'équilibre $v = 0$

$$k_a \cdot P_A \cdot (1 - \theta_{\text{eq}}) - k_d \cdot \theta_{\text{eq}} = 0$$

$$k_a \cdot P_A = (k_a \cdot P_A + k_d) \cdot \theta_{\text{eq}}$$

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{k_a \cdot P_A}{k_d + k_a \cdot P_A}$$

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{K \cdot P_A}{1 + K \cdot P_A} \text{ avec } K = k_a/k_d$$

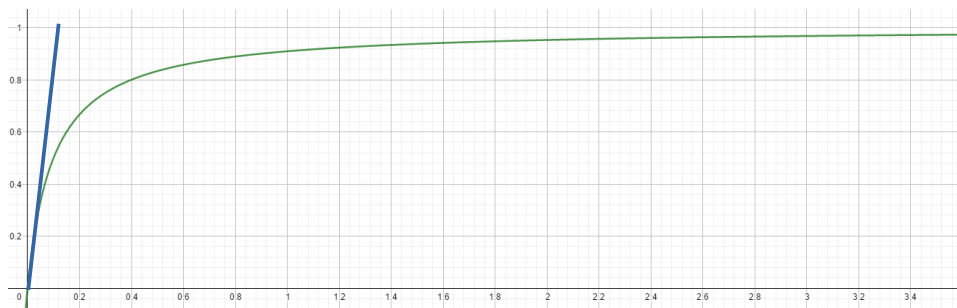
3.

si $1 \gg K \cdot P_A$

$\theta_{\text{eq}} = K \cdot P_A$ soit une pente de K à l'origine

si $1 \ll K \cdot P_A$

$$\theta_{\text{eq}} = 1$$



4.

$$n_{\text{CO}} = P \cdot V / (R \cdot T)$$

$$\theta = n_{\text{CO}} / n(\text{sites})$$

$$\theta = P \cdot n(\text{sites}) / (R \cdot T) \times V \quad n(\text{sites}) \text{ étant le nombre total de mol de sites sur la surface de graphite}$$

$$\theta = C \times V \text{ avec } C = P \cdot n(\text{sites}) / (R \cdot T)$$

5.

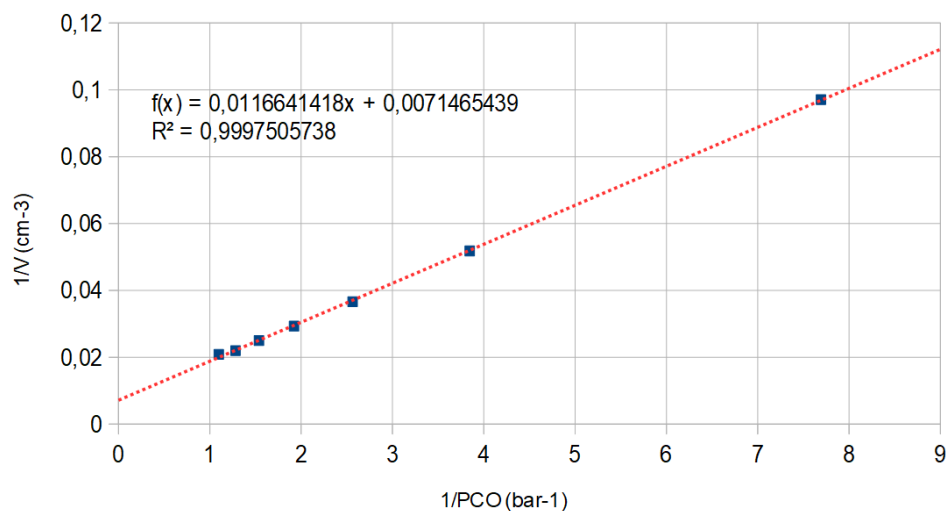
$$\theta_{\text{eq}} = \frac{K \cdot P_{\text{CO}}}{1 + K \cdot P_{\text{CO}}}$$

$$\frac{1}{\theta_{\text{eq}}} = \frac{1 + K \cdot P_{\text{CO}}}{K \cdot P_{\text{CO}}} = \frac{1}{K \cdot P_{\text{CO}}} + 1$$

$$\frac{1}{\theta_{\text{eq}}} = \frac{1}{C \cdot V} = \frac{1}{K \cdot P_{\text{CO}}} + 1 \text{ ce qui donne } \frac{1}{V} = \frac{C}{K} \times \frac{1}{P_{\text{CO}}} + C$$

6.

On trace $1/V$ en fonction de $1/P_{CO}$.



Les points expérimentaux sont bien alignés sur le modèle affine ce qui valide l'expression de θ_{eq} obtenue par le modèle de Langmuir.

7.

pente = $C/K = 0,01166$

ordonnée à l'origine = $C = 0,007147$

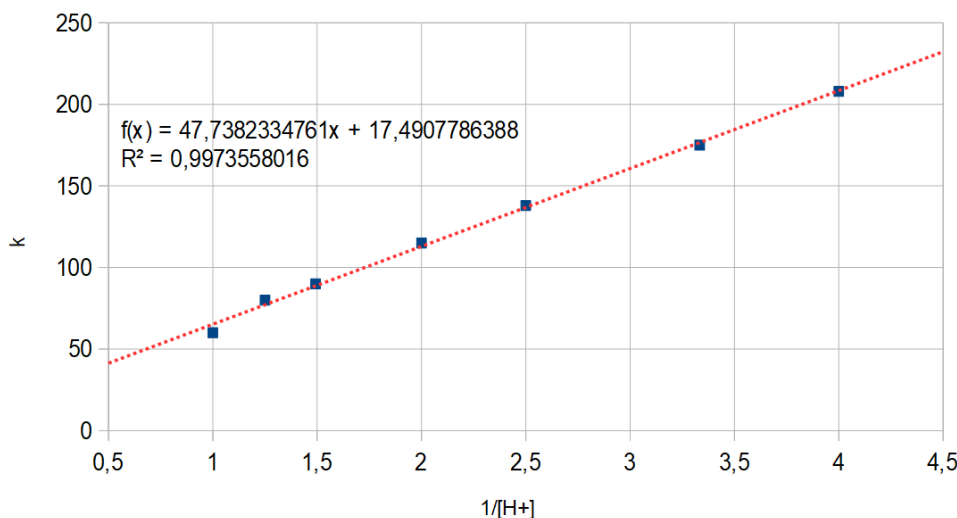
$K = \text{ordonnée à l'origine} / \text{pente}$

$K = 0,61$

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

1.

On trace k en fonction de $1/[H^+]$:



Les points expérimentaux sont alignés sur la droite de régression ce qui valide le modèle proposé.

avec la pente : $\beta = 17,5 \text{ s}^{-1}$
avec l'ordonnée à l'origine : $\alpha = 47,7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

2.

Quand la concentration en H^+ augmente, la constante de vitesse diminue donc H^+ est qualifié d'inhibiteur.

3.

par le mécanisme (a) : $d[Fe^{3+}]/dt = v_0 = k_0.[Co^{3+}].[Fe^{2+}]$

par le mécanisme (b): $d[Fe^{3+}]/dt = v_2$ (étape lente) $= k_2.[CoOH^{2+}].[Fe^{2+}]$
le pré-équilibre donne $K_1 = ([CoOH^{2+}].[H^+])/([Co^{3+}])$ $a_{H_2O} = 1$
 $[CoOH^{2+}] = K_1.[Co^{3+}]/[H^+]$
 $d[Fe^{3+}]/dt = k_2.K_1.[Co^{3+}].[Fe^{2+}]/[H^+]$

Par l'ensemble des deux mécanismes :
 $v = k_0.[Co^{3+}].[Fe^{2+}] + k_2.K_1.[Co^{3+}].[Fe^{2+}]/[H^+]$

$v = k.[Co^{3+}].[Fe^{2+}]$ avec $k = k_0 + k_2.K_1/[H^+]$
ce qui correspond bien au modèle proposé.

4.

avec l'ordonnée à l'origine : $k_0 = 47,7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
avec la pente : $k_2 = 3,24.10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

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

1.

Hypothèses du modèle de Michaelis et Menten :

- on étudie la vitesse initiale v_0 de formation de P (donc $[P]$ négligeable)
- l'enzyme est introduite est quantité catalytique vis à vis du substrat ($[S]_0 \gg [E]_0$)
- deux modèles pour traiter le complexe enzyme-substrat ES : soit on applique l'AEQS, soit il est en équilibre avec E et S.

2.

$$v_0 = d[P]/dt = v_2 = k \cdot [ES]$$

l'équilibre étant atteint : $K = [ES]/([E] \cdot [S])$

$$[ES] = K \cdot [E] \cdot [S]$$

Conservation de la matière sur l'enzyme :

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

Conservation de la matière sur le substrat :

$[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$ mais au départ $[S] \gg [P]$ et $[S] \gg [ES]$ car excès le substrat

$$[S] = [S]_0$$

$$[ES] = K \cdot [E] \cdot [S] \text{ donne } [ES] = K \cdot ([E]_0 - [ES]) \cdot [S]_0$$

$$\text{soit } [ES] = K \cdot [E]_0 \cdot [S]_0 / (1 + K \cdot [S]_0)$$

$$v_0 = \frac{k \cdot K \cdot [E]_0 \cdot [S]_0}{1 + K \cdot [S]_0}$$

$$v_0 = \frac{k \cdot [E]_0}{1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{[S]_0}}$$

On obtient
$$v_0 = \frac{v_m}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}} \text{ avec } v_m = k \cdot [E]_0 \text{ et } K_M = 1/K$$

$$v_0 = \frac{v_m \cdot [S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{[S]_0 + K_M}{v_m \cdot [S]_0}$$

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_m} + \frac{K_M}{v_m} \times \frac{1}{[S]_0}$$

$1/v_0$ en fonction de $1/[S]_0$ donne bien un droite de pente K_M/v_m et d'ordonnée à l'origine $1/v_m$.

4.

$$v_0 = d[P]/dt = v_2 = k.[ES]$$

l'équilibre étant atteint : $K = [ES]/([E].[S])$

$$[ES] = K.[E].[S]$$

$$[E] = [ES]/(K.[S])$$

l'équilibre étant atteint : $1/K_I = [EI]/([E].[I])$

$$[EI] = 1/K_I.[E].[I]$$

Conservation de la matière sur le substrat :

$[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$ mais au départ $[S] \gg [P]$ et $[S] \gg [ES]$ car excès le substrat

$$[S] = [S]_0$$

On suppose que l'inhibiteur est aussi largement en excès par rapport à l'enzyme $[I] \gg [EI]$

$$[I]_0 = [I] + [EI]$$

$$[I]_0 = [I]$$

Conservation de la matière sur l'enzyme :

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

$$[E]_0 = [ES]/(K.[S]_0) + [ES] + 1/K_I.[E].[I]_0$$

$$[E]_0 = [ES]/(K.[S]_0) + [ES] + 1/K_I.[ES]/(K.[S]_0).[I]_0$$

$$[E]_0 = \frac{[ES]}{K.[S]_0} + [ES] + \frac{[ES].[I]_0}{K_I.K.[S]_0}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{\frac{1}{K.[S]_0} + 1 + \frac{[I]_0}{K_I.K.[S]_0}}$$

$$v_0 = \frac{k.[E]_0}{\frac{1}{K.[S]_0} + 1 + \frac{[I]_0}{K_I.K.[S]_0}}$$

$$v_0 = \frac{k.[E]_0}{1 + \left(\frac{1}{K} + \frac{[I]_0}{K_I.K} \right) \frac{1}{[S]_0}}$$

$$v_0 = \frac{v_m}{1 + K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \frac{1}{[S]_0}}$$

On a bien
$$v_0 = \frac{v_m^{\text{app}}}{1 + \frac{K_M^{\text{app}}}{[S]_0}} \text{ avec } v_m^{\text{app}} = v_m \text{ et } K_M^{\text{app}} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right).$$

5.

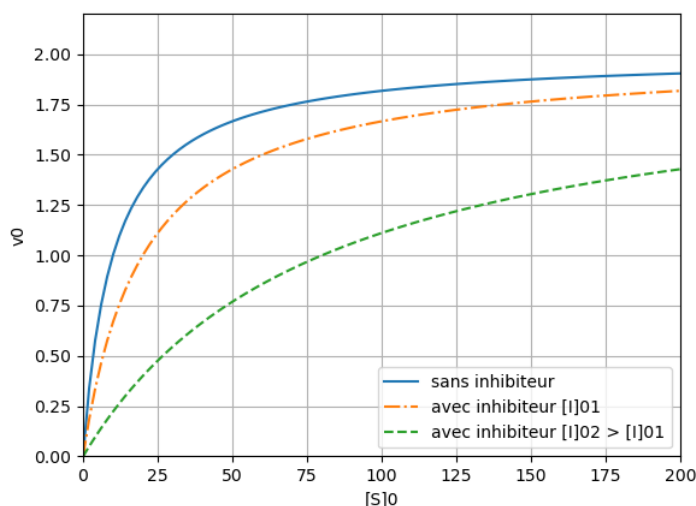
Effet de l'inhibiteur sur v_m^{app}

aucun, la vitesse maximale reste la même.

Effet de l'inhibiteur sur K_M^{app}

Plus la concentration en inhibiteur augmente, plus K_M^{app} augmente.

La conséquence sur la courbe est que l'asymptote v_m est atteinte pour des concentrations en substrat plus grandes.



6.

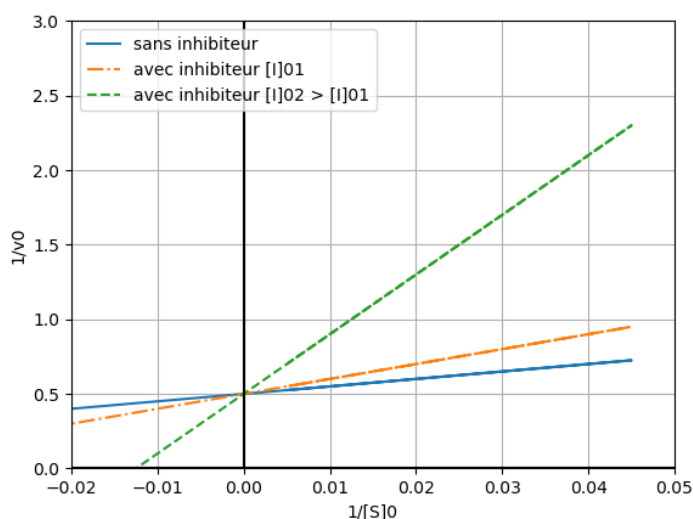
Effet de l'inhibiteur sur la pente K_M^{app}/V_m^{app}

Elle augmente quand la concentration en inhibiteur augmente.

Effet de l'inhibiteur sur l'ordonnée à l'origine

$1/v_m^{app}$

Aucun



7.

D'un point de vue chimique, l'inhibiteur compétitif occupe les mêmes sites actifs sur l'enzyme que le substrat.

Plus il y a d'inhibiteur, plus des sites actifs sont occupés par l'inhibiteur et donc moins le substrat peut se fixer sur l'enzyme. La vitesse est donc moindre en présence d'inhibiteur, d'où l'augmentation de K_M qui traduit l'affinité du substrat pour l'enzyme.

En revanche, en large excès de substrat, celui-ci va occuper tous les sites actifs de l'enzyme, la vitesse maximale reste inchangée.