

Corrigé d'examen processus d'activation

M₂ GC (2021/2022)

Exercice 1/ 3 pt

1/ Rôle de H⁺, A et B

Visiblement, H⁺ intervient dans la réaction, mais il est présent au début et à la fin, sans avoir été consommé : il s'agit d'un catalyseur. A et B sont deux intermédiaires réactionnels. **0.25pt**

2/ Pourquoi ne peut-on pas appliquer l'AEQS à l'espèce A ?

A est formé par un pré-équilibre rapide, puis disparaît par une étape difficile : il s'accumule par conséquent, et donc on ne peut pas lui appliquer l'AEQS. **0.25 pt**

3/ Pourquoi peut-on appliquer l'AEQS à B ?

Pour B, c'est différent car B est formé après une première étape difficile, puis consommé par une étape facile ; il ne s'accumule pas ; c'est un intermédiaire qui va être présent en très faible quantité, il va rapidement être dans un état stationnaire : on peut lui appliquer l'AEQS. **0.25 pt**

4/ L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme

L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme est l'étape 2, car c'est une étape difficile donc plus lente. **0.25 pt**

5/ L'expression de la vitesse V de formation du produit

En déduire l'expression de la vitesse v de cette réaction ; on remarquera que l'équilibre [1] s'établit très vite.

$$d[\text{cyclohexène}]/dt = k_3.[B] \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

$$\text{AEQS appliquée à B : } d[B]/dt = 0 = -k_3[B] + k_2[A] - k_{-2}[B][H_2O] \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

$$\text{D'où : } [B] = k_2[A]/(k_3 + k_{-2}[H_2O])$$

$$d[\text{cyclohexène}]/dt = k_3.[B] = k_3.k_2[A]/(k_3 + k_{-2}[H_2O]) \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

$$\text{On pose : } k_3k_2/(k_3+k_{-2}[H_2O]) = K'$$

$$\text{On aura donc : } d[P]/dt = K'[A] \dots \dots \dots (\text{Eq 1}) \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

D'après la première réaction, on a un pré-équilibre où K est la constante de cet équilibre :

$$K = [A]/[\text{cyclohexanol}][H^+] \longrightarrow [A] = K [\text{cyclohexanol}][H^+] \dots \dots \dots (\text{Eq 2}) \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

En remplaçant l'Eq (2) dans Eq (1), on obtient :

$$d[P]/dt = K'K [\text{cyclohexanol}][H^+] \longrightarrow dP = \hat{K}'' [\text{cyclohexanol}][H^+] \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Exercice 2/ 4.5 pt

Partie I

Pour l'enzyme A : $K_M = 10^{-3}$ M

Pour l'enzyme B : $K_M = 10^{-5}$ M **0.25 pt**

On remarque que $K_{MB} < K_{MA}$ donc l'affinité de l'enzyme B en vers le substrat X est plus grande par rapport à l'enzyme A et par conséquent le substrat X sera modifié en premier lieu par l'enzyme B. **0.5 pt**

Partie II

1/ Calcul des constantes de Michaelis-Menten

Sans inhibiteur : $y = 25.54 x + 0.9643$

$$\frac{1}{V_{max}} = 0.9643 \longrightarrow V_{max} = 1.037 \mu\text{mole min}^{-1} \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

$$\frac{K_M}{V_{max}} = 25.54 \longrightarrow K_M = 26.48 \mu\text{M} \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

Avec inhibiteur : $y = 77.18 x + 0.854$

$$\frac{1}{V'_{max}} = 0.854 \quad V'_{max} = 1.17 \mu\text{mole min}^{-1} \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

$$\frac{K'_M}{V'_{max}} = 25.54 \quad K'_M = 90.30 \mu\text{M} \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

2/ type d'inhibition : On remarque que V_{max} reste constante et K_M augmente, donc, on a une inhibition compétitive **0.5 pt**

3/ Calcul de K_I

Sans I :
$$V_i = \frac{V_{max} \times [S]}{K_M + [S]}$$

Avec I :
$$V_i = \frac{V_{max} \times [S]}{K'_M + [S]} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Avec :
$$K'_M = K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

$$\longrightarrow \frac{K'_M}{K_M} = 1 + \frac{[I]}{K_I} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

$$\longrightarrow K_I = \frac{K_M \times [I]}{K'_M - K_M} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

AN
$$K_I = \frac{280 \times 26.48}{90,30 - 26.48} \longrightarrow K_I = 116,17 \mu\text{mole/l} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Exercice 3/ 12.5 pt

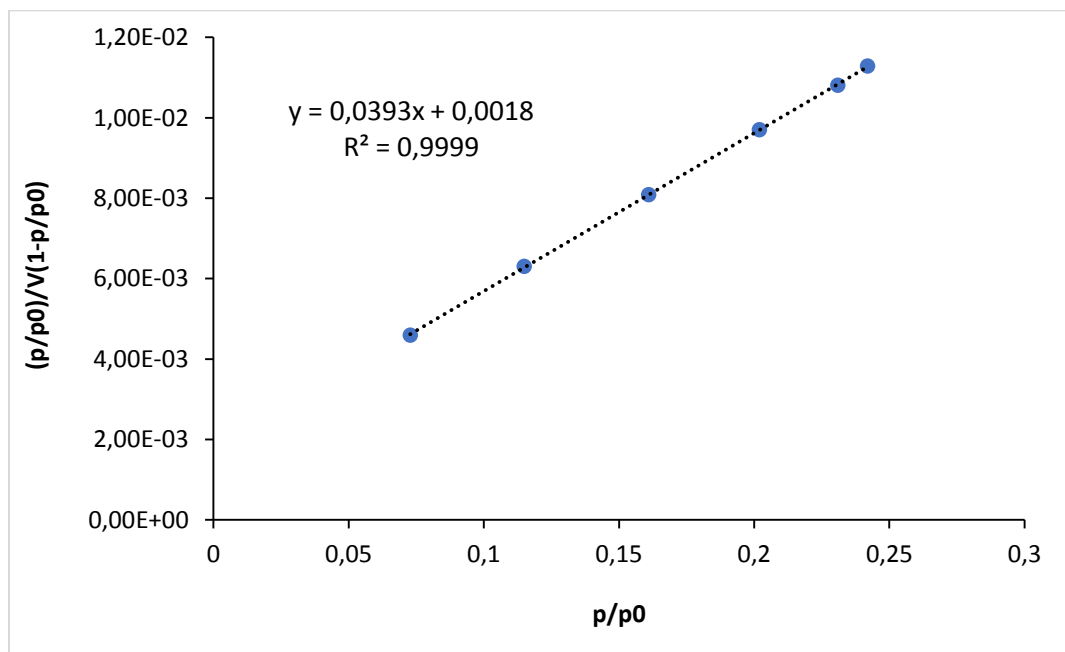
Partie I

1) Détermination des constantes de l'équation proposée

Tableau de calcul 1.5 pt

p/p ₀	Y
0,0728	4,59E-03
0,115	6,30E-03
0,161	8,08E-03
0,202	9,70E-03
0,231	1,08E-02
0,242	1,13E-02

Graphe 1 pt



1/ En traçant le graphe $(P/P_0)/V(1-P/P_0)$ en fonction de P/P_0 , on a obtenu une droite linéaire ($R^2 = 0,9999$), ce qui indique que ce système obéit à la loi de BET. **0.25 pt**

Équation de la droite : $y = 0,0393x + 0,0018$

Donc $\alpha = 0.0393$ **0.25 pt** et $\beta = 0.0018$ **0.25 pt**

Calcul de C

$$C = (\alpha / \beta) + 1 \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}} \quad \Longrightarrow \quad C = 22.83 \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Calcul de V_m

$$V_m = 1/(\alpha + \beta) \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}} \quad \Longrightarrow \quad V_m = 24.33 \text{ cm}^3 \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Calcul de la surface spécifique BET

$$S_{BET} = N.A.V_m/m.V_M \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}} \quad \Longrightarrow \quad S_{BET} = 291.58 \text{ m}^2/\text{g} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Calcul de V_p

$$\text{On sait que : } V_p \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{r_p(\text{\AA}) \times S_{int} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right)}{2 \times 10^4} \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

Puisque S_{externe} est négligeable donc $S_{int} = S_{BET}$ **0.25 pt**

$$\text{Donc : } V_p \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{r_p(\text{\AA}) \times S_{BET} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right)}{2 \times 10^4} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Application numérique

$$V_p \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{160 \times 291.58}{2 \times 10^4}$$

$$\longrightarrow V_p = 2.332 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Estimation de la porosité du matériau

$$\varphi = \frac{V_p}{V_t} \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

Avec : $V_t = V_p + V_{solide} \longrightarrow V_t = V_p + \frac{m_{solide}}{\rho_{solide}}$ **0.25 pt**

AN :

$V_t = 2.332 + \frac{1}{3.8} \longrightarrow V_t = 2.595 \text{ cm}^3/g$ **0.25 pt**

Donc :

$\varphi = \frac{2.332}{2.595} = 0.898$ soit $\varphi = 89.9 \%$ **0.25 pt**

Calcul de la chaleur d'adsorption de l'azote

$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$ **0.5 pt**

$E_1 = RT \ln C + E_L$ **0.25 pt**

$E_1 = 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 273 \cdot \ln 22.83 + 22.42$

$E_1 = 29.52 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} = 7.062 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ **0.25 pt**

Partie II

Calcul de la surface spécifique du matériau X en utilisant la méthode t

$S = 15,47 \frac{V_a}{t}$ **0.5 pt**

Dans notre cas, la pente de la droite $v = f(t)$ est égale à 6,6457 et par conséquent la surface spécifique $S = 15.47 \times 6,6457 \longrightarrow S = 102,8 \text{ m}^2/g$ **0.25 pt**

Calcul de V_p du solide X

$V_p = 0.001547 \cdot \beta$ **0.5 pt**

$V_p = 0.001547 \cdot 10^{-4}$

$V_p = 1.547 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/g$ **0.25 pt**

Détermination de la surface totale du matériau X

Puisque $S_{\text{externe}} = 73,4 \% S_{\text{BET}} \longrightarrow S_{\text{BET}} = S_{\text{externe}} \cdot 100/73,4$ **0.25 pt**

$$\longrightarrow S_{\text{BET}} = 140.05 \text{ m}^2/\text{g} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

Calcul de S_{interne}

On sait que : $S_{\text{BET}} = S_{\text{int}} + S_{\text{ext}}$ 0.25 pt $\longrightarrow S_{\text{int}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$ 0.25 pt

$$\longrightarrow S_{\text{int}} = 37.25 \text{ m}^2/\text{g} \quad \mathbf{0.25 \text{ pt}}$$

On remarque que $S_{\text{int}} < S_{\text{ext}}$ ce qui montre que le matériau X est moins poreux. 0.25 pt

Comparaison de la porosité des deux matériaux étudiés

$$\varphi_X = \frac{V_p}{V_t}$$

Avec $V_t = 1.547 \cdot 10^{-7} + \frac{1}{2.65} = 0.377 \text{ cm}^3$ 0.25 pt

Donc :

$$\varphi_X = \frac{1.547 \cdot 10^{-7}}{0.377}$$

$$\longrightarrow \varphi_X = 4.1 \cdot 10^{-7}$$

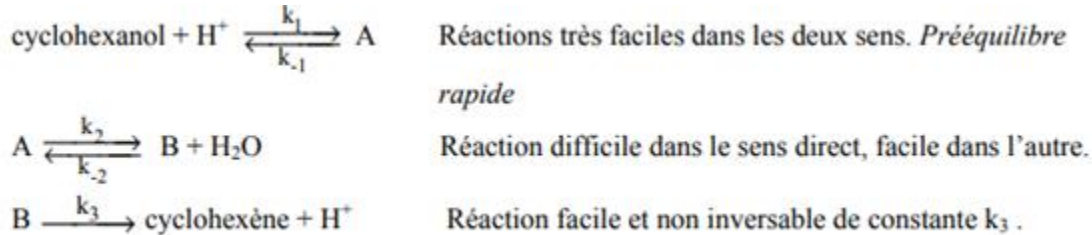
0.25 pt

On remarque que $\varphi_X \ll \varphi$, ce confirme que le matériau X est moins poreux que le catalyseur étudié.

Master 2 « Génie Chimique »
Examen du module « processus d'activation » (Durée 1h30')

Exercice 1

On étudie le bilan suivant : cyclohexanol \longrightarrow cyclohexène + eau. Le mécanisme proposé est le suivant :



1. Qualifier le rôle dans ce mécanisme de : H^+ , A et B.
2. Pourquoi ne peut-on pas appliquer l'AEQS à l'espèce A ?
3. Pourquoi peut-on appliquer l'AEQS à B ?
4. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme ?
5. En déduire l'expression de la vitesse V de formation du produit.

Exercice 2

1) Soit **X** un substrat de concentration égale à de 10^{-4} M. Supposons une enzyme **A** qui a pour ce composé un $K_M = 10^{-3}$ M et une enzyme **B** qui a pour ce même composé un K_M cent fois plus petit. Par quelle enzyme sera modifié le substrat **X** en premier lieu.

2) On étudie la cinétique d'une enzyme michaelienne en absence et en présence d'un inhibiteur (**I**) dont la concentration est de $280 \mu\text{M}$. Les tracés de la représentation de Line Weaver-Buck donnent des droites d'équations suivantes :

Sans inhibiteur : $y = 25.54 x + 0.9643$

Avec inhibiteur : $y = 77.18 x + 0.854$

1. Calculer V_{\max} , K_M , V'_{\max} , K'_M .
2. De quel type d'inhibition s'agit-il ? justifier.
3. Calculer son K_I .

Req : K_M et K'_M sont exprimées en μM , V_{\max} et V'_{\max} en $(\mu\text{mole min}^{-1})$.

Exercice 3

L'adsorption du butane sur un gramme de catalyseur à 0°C donne les valeurs suivantes :

P (mm Hg)	56,39	89,47	125,22	156,61	179,30	187,46
V(cm^3)	17,09	20,62	23,74	26,09	27,77	28,30

La surface de section d'une molécule de butane est estimée à $0,446 \text{ nm}^2/\text{molécule}$. La pression de vapeur saturante du butane à (273K) est $P_0 = 774,4$ torrs.

I) À partir de ces données :

1. Vérifiez graphiquement que le système obéit à la loi de B.E.T. Évaluez les constantes **C** et **V_m**.
2. Calculez la surface active du catalyseur ainsi que le volume poreux **V_p** sachant que le rayon poreux est égal à 160 Å, On considère que la surface externe est négligeable.
3. Déduire la porosité de ce catalyseur sachant que le volume totale du matériau **V_t** est calculé par l'expression suivante : $V_t = V_p + V_{solide}$. On donne : $\rho_{solide} = 3.8 \text{ g/cm}^3$
4. Calculer en **kcal/mol**, la valeur de la chaleur d'adsorption (**E₁**) du butane sur ce catalyseur, sachant que sa chaleur de liquéfaction (**E_L**) est égale à 22,42 kJ/mole.

II) Une analyse de la porosité à l'aide de la méthode « t » a été réalisée sur un matériau **X** en traçant la courbe **V=f(t)**. La partie linéaire du tracé **V=f(t)** est représenté par l'équation suivante : $Y = 6.6457 x + 10^{-4}$

- Calculer la surface spécifique en vous servant de la t-plot ainsi que le volume de pore **V_p**.
- Déterminer la surface totale de ce matériau sachant que **S_{externe} = 73,4 % S_{BET}**.
- Déduire la surface interne. Conclure.
- Comparer la porosité des deux matériaux étudiés. On donne : $\rho_{solide X} = 2.65 \text{ g/cm}^3$.

Bon courage