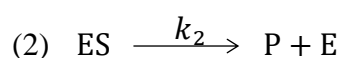
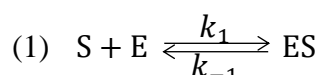


Devoir en temps libre n°6

Partie I. Étude théorique de la catalyse enzymatique

Le mécanisme de réaction avec l'action de la levure peut être modélisé par la catalyse enzymatique. On considère la réaction S (substrat) \rightarrow P (produit) catalysée par l'enzyme E et on admet que le mécanisme est le suivant :



L'espèce notée ES est appelé complexe enzyme substrat.

- Q1.** D'après le mécanisme proposé ci-dessus, exprimer v , la vitesse de formation du produit P .
- Q2.** En notant $[E]_0$ la valeur initiale de la concentration en enzyme, écrire l'équation traduisant la conservation totale de l'enzyme au cours de la réaction.
- Q3.** Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires au complexe enzyme-substrat. En utilisant la question précédente, en déduire une expression de la concentration en complexe enzyme substrat en fonction de $[E]_0$, $[S]$ et des constantes.
- Q4.** On appelle constante de Michaelis et on note K_M , l'expression $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$. Exprimer alors v en fonction de $[E]_0$, K_M , k_2 et $[S]$.
- Q5.** On appelle $v_{\max} = k_2[E]_0$. Expliquer pourquoi il s'agit d'une vitesse maximale.

L'expression de la vitesse obtenue à la question **Q4** permet de construire deux modèles. Ces modèles permettent de tracer des courbes qui deviennent des droites lorsqu'ils sont validés.

- Q6.** Exprimer $1/v$ et montrer qu'en traçant $1/v$ en fonction de $1/[S]$, on peut valider le modèle.
- Q7.** Montrer que l'expression obtenue à la question **Q4** peut se mettre sous la forme :

$$v = v_{\max} - \frac{K_M v}{[S]}$$

Montrer alors qu'en traçant v en fonction de $v/[S]$, on peut également valider le modèle.

Étude expérimentale

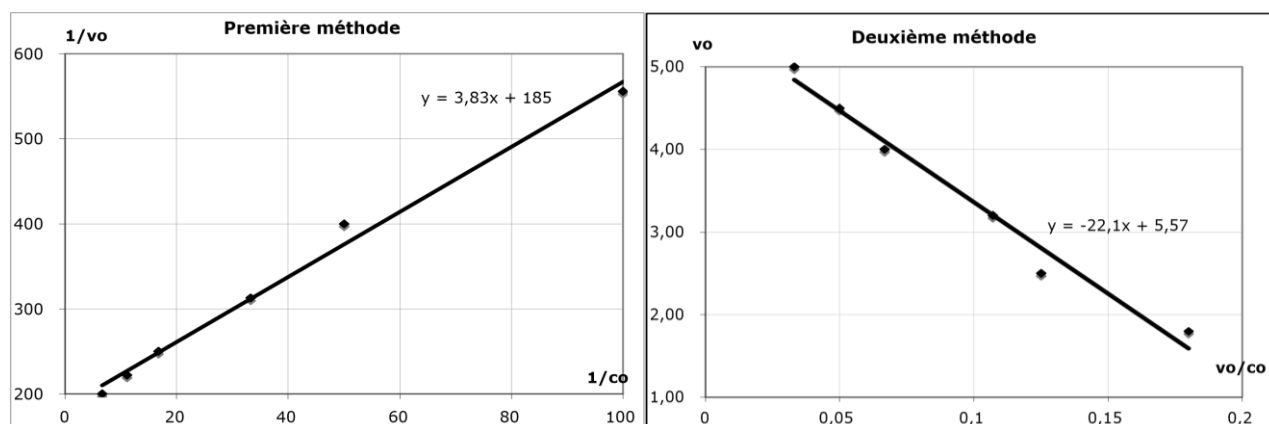
La méthode utilisée consiste à étudier différents systèmes en faisant varier la quantité initiale de substrat (ici le glucose) et en déterminant les vitesses initiales d'apparition du produit (ici l'éthanol gazeux).

Q8. Comment détermine-t-on pratiquement, la vitesse initiale de la réaction étudiée ici ?

On a réalisé la conversion du glucose à 39 °C et obtenu les résultats suivants :

| | | | | | | |
|--|------|-------|-------|--------|------|-------|
| v_0 (mmol.L ⁻¹ .s ⁻¹) | 1,80 | 2,50 | 3,20 | 4,00 | 4,50 | 5,00 |
| c_0 (glucose) (mmol.L ⁻¹) | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 60,0 | 90,0 | 150 |
| $1/v_0$ (mol ⁻¹ .L.s) | 556 | 400 | 313 | 250 | 222 | 200 |
| $1/c_0$ (glucose) (mol ⁻¹ .L) | 100 | 50,0 | 33,3 | 16,7 | 11,1 | 6,67 |
| v_0/c_0 (s ⁻¹) | 0,18 | 0,125 | 0,107 | 0,0667 | 0,05 | 0,033 |

Les deux courbes obtenues sont données ci-dessous.



Q9. À partir de la première méthode, déterminer les valeurs de K_M et v_{max} à 39 °C pour cette réaction.

Q10. À partir de la deuxième méthode, déterminer les valeurs de K_M et v_{max} à 39 °C. Les résultats sont-ils compatibles avec ceux de la question précédente ?

Partie II. Cinétique d'un échange de ligand

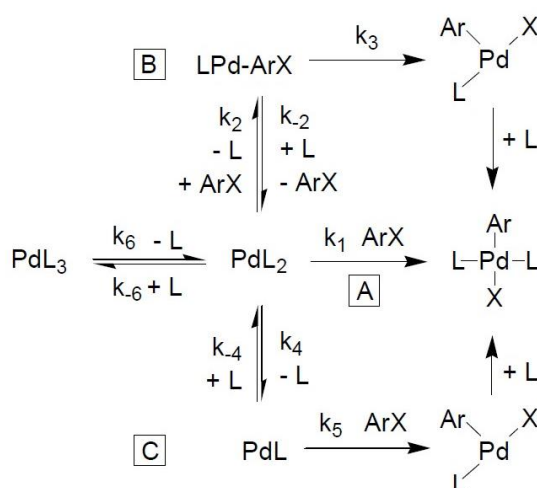
Au cours d'un travail de thèse pour l'obtention du grade de docteur à l'Université de l'Illinois en 2011, B. P. Carrow a étudié la cinétique d'une réaction d'addition oxydante sur un complexe de

PdL_3 , où L représente une phosphine comme la triphénylphosphine PPh_3 ou la tricyclohexylphosphine PCy_3 . On trouvera quelques éléments de ce travail dans le **document 1**.

- Q1.** Donner l'équation de la réaction d'addition oxydante de l'iodobenzène Ph-I sur le complexe PdL_3 .
- Q2.** Donner l'expression de la loi de vitesse pour le mécanisme **[A]**, pris en compte à partir de PdL_3 . On pourra effectuer des hypothèses qui seront explicitées.
- Q3.** Identifier le mécanisme le plus probable d'après les résultats expérimentaux. On explicitera le raisonnement.

Document 1 - Cinétique d'une addition oxydante

On effectue un suivi cinétique de la réaction d'addition oxydante de l'iodobenzène (noté ArX) sur $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_3$ (noté PdL_3) par RMN ^{31}P . Les résultats permettent d'identifier un ordre 1 pour PdL_3 , un ordre 1 pour l'iodobenzène. En présence d'une grande quantité de ligand, on mesure un ordre -1 pour le ligand L. En faible quantité de ligand, on mesure un ordre 0 pour le ligand L. Les différents mécanismes envisageables sont représentés ci-dessous :



Le traitement mathématique de ces mécanismes permet l'établissement de trois expressions possibles pour la loi de vitesse, toutes de la forme $v = k_{\text{obs}}[\text{PdL}_3]$ où v représente la vitesse globale de la réaction.

Dans le cas A : voir la réponse à la question 2.

Dans le cas B :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 k_3 k_6 [\text{ArX}]}{k_2 k_3 [\text{ArX}] + k_3 k_{-6} [\text{L}] + k_{-6} k_{-2} [\text{L}]^2}$$

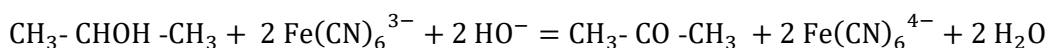
Dans le cas C :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_4 k_5 k_6 [\text{ArX}]}{k_4 k_5 [\text{ArX}] + k_4 k_{-6} [\text{ArX}] [\text{L}] + k_{-6} k_{-4} [\text{L}]^2}$$

Source : B. P. Carrow, thèse de doctorat, Université de l'Illinois, 2011.

Partie III. Oxydation du propan-2-ol

L'équation de la réaction peut s'écrire :



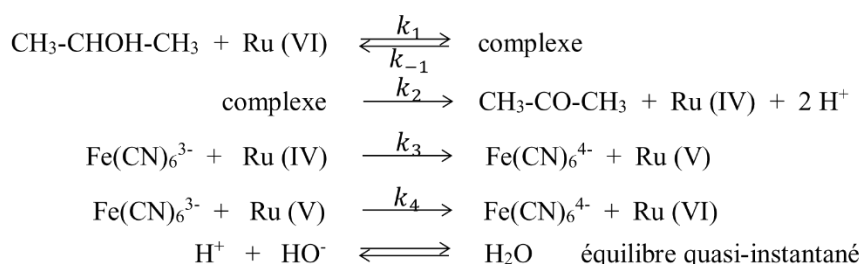
Le catalyseur est RuO_4^{2-} . Par la suite, on ne désignera les composés du ruthénium que par le nombre d'oxydation de ce métal, ainsi Ru(VI) représente RuO_4^{2-} .

On opère à 30°C . L'évolution de la concentration en anion hexacyanoferrate (III) Fe(CN)_6^{3-} est suivie par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm, longueur d'onde où seul cet anion absorbe de façon notable.

Les concentrations initiales sont :

| | |
|-------------------------------|---|
| ruthénium (VI): | $e = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| propan-2-ol: | $a = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| anion hexacyanoferrate (III): | $c_0 = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| anion hydroxyde : | $\omega = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ |

Le mécanisme proposé est le suivant :



Le terme « complexe » désigne un intermédiaire réactionnel dont on ne s'intéresse pas à la structure dans le cadre de ce problème. L'expérience montre que $k_4 \gg k_3$.

À un instant t , on note c la concentration en anion hexacyanoferrate (III) Fe(CN)_6^{3-} . La loi de Beer-Lambert s'écrit $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$, où A est l'absorbance de la solution contenant l'anion hexacyanoferrate (III).

Dans les conditions de l'expérience, $\ell = 1,00 \text{ cm}$ et $\varepsilon = 1,0 \cdot 10^3 \text{ L.mol.cm}^{-1}$.

Q1. Proposer, en quelques lignes, une méthode expérimentale de détermination précise du coefficient d'extinction molaire ε .

Expérimentalement, on constate que l'absorbance A vérifie la relation suivante :

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{k_\alpha + k_\beta A}$$

Des résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t / min | 0 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| A | 0,75 | 0,57 | 0,48 | 0,41 | 0,28 | 0,17 | 0,10 | 0,05 |
| $-\frac{dA}{dt} / \text{min}^{-1}$ | 0,096 | 0,086 | 0,080 | 0,074 | 0,059 | 0,043 | 0,028 | 0,016 |

- Q2.** Vérifier que ces résultats sont bien conformes à la loi présentée, et déterminer les valeurs des constantes k_α et k_β .
- Q3.** Dans quelle situation cinétique se place-t-on au regard des concentrations initiales ? Qu'en déduit-on quant à l'évolution de certaines concentrations ?
- Q4.** Montrer que, compte tenu des conditions expérimentales et en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire **au complexe, à Ru(IV) et à Ru(V)**, on peut écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_5 c}{k_6 + k_7 c}$$

... où k_5 , k_6 et k_7 sont des constantes, que l'on exprimera en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme et de certaines concentrations initiales.

Indication : Comme dans la question 3, il sera utile de relier la concentration apportée e en ruthénium à la concentration de toutes les espèces qui en contiennent lors du mécanisme...

- Q5.** Cette loi de vitesse est très proche de celle rencontrée en catalyse enzymatique. Montrer que l'on retrouve deux cas particuliers où la réaction admet un ordre, donner la signification chimique de chacun de ces deux cas particuliers.
- Q6.** Exprimer k_α en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme, de certaines concentrations initiales et, éventuellement de ε et de ℓ .
- Q7.** Même question pour k_β .
- Q8.** Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_3 .