

TRAVAUX DIRIGES DE BIOCHIMIE SV4

CORRIGE TD d'Enzymologie – Partie 1

Exercice 1 : Cinétique de réaction et constante de vitesse de 1^{er} ordre :

A)- La réaction de 1^{er} ordre suivante : $A \longrightarrow P$

Au temps $t=0$ s $\rightarrow [A_0] = 10^{-3}$ M

Au temps $t=5$ s $\rightarrow [A] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ M

Vitesse de réaction : $V = -d[A]/dt = d[P]/dt = k_1 \times [A]$

$$\Rightarrow (-d[A]/[A]) = K_1 \times dt$$

$$\Rightarrow \ln [A] = -K_1 \times t + \text{cste} \quad (\text{Si } t = 0 \text{ s} \rightarrow [A] = [A_0] \Rightarrow \text{cste} = \ln [A_0])$$

$$\Rightarrow \ln ([A]/[A_0]) = -K_1 \times t$$

$$\Rightarrow K_1 = -1/t \times \ln ([A]/[A_0]) \quad (K_1 \text{ a les dimensions d'inverse du temps } 1/t)$$

$$\text{On a } \ln [A_0] = \ln 10^{-3} = -6,9077553$$

$$\Rightarrow \ln ([A]) = -K_1 \times t - 6,908$$

1- La constante K_1 de la réaction d'ordre 1 :

$$K_1 = (1/5) \times \ln (10^{-3} / 1,2 \cdot 10^{-4}) = 0,424 \text{ s}^{-1}$$

2- Le temps de demi-réaction (période) $T_{1/2}$:

$T = T_{1/2}$ lorsque la moitié de la quantité initiale A_0 est transformée en Produit :

$$\text{On a : } T_{1/2} = (1/K_1) \times \ln (2) = 0,693/K_1 = 1,6348 \text{ s}$$

3- Calculer la $[A]$ au temps $t=12$ s :

$$\text{On a : } \ln [A] = -0,424 \times t - 6,908 = -11,9957553 \rightarrow$$

$$\Rightarrow [A]_{12\text{s}} = 6,17 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

B°- Une réaction de 1^{er} ordre : $A \longrightarrow P$ de constante de vitesse k_1 .

Dans quelles conditions cette réaction de 1^{er} ordre peut devenir une réaction d'ordre 0.

\rightarrow On a $V = k_1 \times [A]$

Si on maintient la $[A] = \text{cste} = [A_0] \rightarrow V = k_1 \times [A_0] = \text{cste} = k'_0$ (avec k_0 cste de vitesse d'ordre 0).

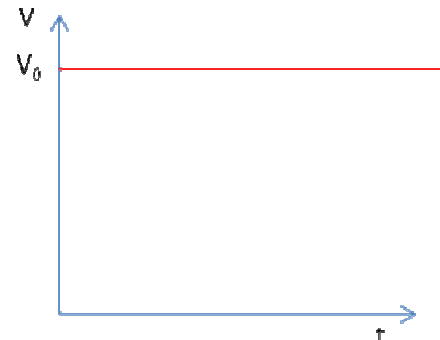
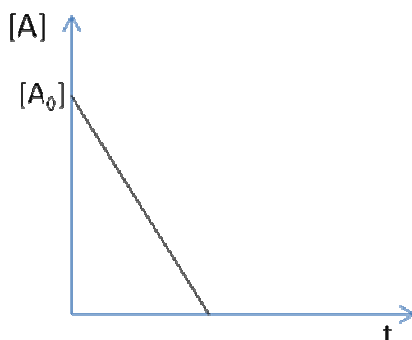
$\rightarrow k'_0 = k_1 \times [A_0]$ dont les dimensions sont en (M/t) soit les dimensions d'une vitesse

\rightarrow D'autre part : on a : $V = k_0 = -d[A]/dt$

$\rightarrow d[A] = -k_0 \times dt$

$\rightarrow [A] = -k_0 t + [A_0]$

\rightarrow **Représentation graphique :**



Exercice 2 : Cinétique et constante de vitesse de 2^{ème} ordre :

Soit la réaction de 2^{ème} ordre suivante : $A + B \longrightarrow P$

Au temps $t=0$ s : $[A_0] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ M ; $[B_0] = 10^{-3}$ M ;

Au temps $t=5$ s : $[A] = 9,85 \cdot 10^{-4}$ M ; $[B] = 7,85 \cdot 10^{-4}$ M.

NB. : B est le réactif limitant $\rightarrow [B] = [C]$

K_2 est la constante de vitesse.

Au temps t , on a $[P] = x$ et $[A] = [A_t] = [A_0 - x]$ et $[B] = [B_t] = [B_0 - x]$

La vitesse de la réaction $V = -d[B]/dt = -d[A]/dt = d[P]/dt = dx/dt = K_2 \times [A_t] \times [B_t]$

$$\Rightarrow K_2 \times dt = \frac{dx}{[A_0 - x][B_0 - x]} = \frac{dx}{[A_0 - B_0]} \times \frac{[A_0 - x] - [B_0 - x]}{[A_0 - x][B_0 - x]}$$

$$\Rightarrow K_2 \times dt = \frac{dx}{[A_0 - B_0]} \times \left(\frac{1}{[B_0 - x]} - \frac{1}{[A_0 - x]} \right)$$

D'autre-part, on sait que :

$$\int (1/ax + b) = (1/a) \times \ln(ax + b)$$

$$\text{Par integration} \rightarrow K_2 \times t = \frac{1}{[A_0 - B_0]} \times \ln \left(\frac{[A_0 - x]}{[B_0 - x]} \right) + \text{cste}$$

$$\text{A } t=0 \text{ s} \rightarrow x=0 \text{ donc : cste} = \frac{-1}{[A_0 - B_0]} \times \ln \left(\frac{[A_0]}{[B_0]} \right)$$

$$\text{Ce qui donne finalement : } K_2 \times t = \frac{1}{[A_0 - B_0]} \times \ln \left(\frac{[A_0 - x][B_0]}{[B_0 - x][A_0]} \right)$$

$$\text{D'où : } K_2 = \left(\frac{1}{t} \right) \times \frac{1}{[A_0 - B_0]} \times \ln \left(\frac{[A_0 - x][B_0]}{[B_0 - x][A_0]} \right)$$

1- Calculer la constante de vitesse de la réaction K_2 .

D'après l'équation précédente : $K_2 = 44,63 \text{ s}^{-1} \times \text{M}^{-1}$ (K_2 a les dimensions $1/t \times \text{M}^{-1}$)

2- Calculer la $[A]$ et de $[B]$ au temps $t = 10$ s.

A $t=10$ s : il sera formé une quantité de produit $x = 0,359 \times 10^{-3}$ M

\Rightarrow D'où $[A] = 0,841 \times 10^{-3}$ M et $[B] = 0,641 \times 10^{-3}$ M