$$\left\{\begin{array}{l} e = \text{ext} \\ i = \text{int} \end{array}\right.$$ (1)

$$E_e + Li_e \underset{}{\overset{Kd_1}{\rightleftharpoons}} E_eLi_e \longrightarrow E_iLi_i \overset{Kd_2}{\rightleftharpoons} E_i + Li_i$$

$$E_i \xrightarrow[\text{(H}^+ \text{ dépdt)}]{k_3} E_e$$

(mécanisme le + simple tenant en compte la dissociat° intra de Li^+)

$$\boxed{v = k_2 [E_e Li_e]} = k_3 (E_i) \quad \text{(état stationnaire)}$$

à l'état stationnaire on a aussi respect des ≠ équilibres

$$Kd_1 = \frac{(E_e)(Li_e)}{(E_eLi_e)} \;;\; Kd_2 = \frac{(E_i)(Li_i)}{(E_iLi_i)} \text{ et } (E_i) = \frac{k_2}{k_3}(E_eLi_e)$$

$$\text{et } v = k_2 \frac{(E_eLi_e)}{(E_0)} \times (E_0)$$

$$(E_0) = (E_e) + (E_eLi_e) + (E_iLi_i) + (E_i) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{tt en fct de} \\ (E_eLi_e) \end{array}\right.$$

$$(E_0) = Kd_1 \times \frac{(E_eLi_e)}{(Li_e)} + (E_eLi_e) + (E_i)\frac{(Li_i)}{Kd_2} + (E_i)$$

$$(E_0) = (E_eLi_e) \times \left[\frac{Kd_1 + (Li_e)}{(Li_e)}\right] + (E_i) \times \left[\frac{(Li_i) + Kd_2}{Kd_2}\right]$$

$$[E_0] = [E_eLi_e] \times \left(\frac{Kd_1 + (Li_e)}{(Li_e)}\right) + \frac{k_2}{k_3}(E_eLi_e) \times \left(\frac{(Li_i) + Kd_2}{Kd_2}\right)$$

$$(E_0) = (E_eLi_e) \times \left[\frac{Kd_1 + (Li_e)}{(Li_e)} + \frac{k_2}{k_3} \times \frac{(Li_i) + Kd_2}{Kd_2}\right]$$

$$(E_0) = (E_eLi_e) \times \frac{N}{k_3\, Kd_2\, (Li_e)}$$

Avec :

$$N = k_3 K_{d2} \left(K_{d1} + [Lie]\right) + k_2 [Lie] \left([Li_1] + K_{d2}\right)$$

$$N = k_3 K_{d1} K_{d2} + k_3 K_{d2} [Lie] + k_2 [Lie][Li_1] + k_2 K_{d2} [Lie]$$

$$N = k_3 K_{d1} K_{d2} + k_2 [Lie][Li_1] + K_{d2} [k_2 + k_3][Lie]$$

Donc $$[E_0] = \frac{k_3 K_{d1} K_{d2} + k_2 [Lie][Li_1] + K_{d2}(k_2 + k_3)[Lie]}{k_3 K_{d2} [Lie]}$$

dans l'Equation de vitesse du début :

$$v = \frac{k_2 k_3 K_{d2} [E_0][Lie]}{k_3 K_{d1} K_{d2} + k_2 [Lie][Li_1] + K_{d2}(k_2 + k_3)[Lie]}$$

d'où

$$\boxed{v = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} [E_0][Lie]}{\frac{k_3 K_{d1}}{k_2 + k_3} + \frac{k_2}{K_{d2}(k_2 + k_3)} [Lie][Li_1] + [Lie]}}$$

* Si $[Li_1] \rightarrow 0$ on retrouve $v = \frac{k_{cat} [E_0][S]}{K_m + [S]}$

avec $k_{cat} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}$ et $K_m = \frac{k_3 K_{d1}}{k_2 + k_3}$

* Plus $[Li]$ est grand et/ou K_{d2} petit plus $v \rightarrow$

* le fait qu'on trouve un changement de $\left\{\begin{array}{l} k_{cat} \\ V_{max} \end{array}\right.$ et pas de K_m pour ^6Li vs ^7Li

indique que $\underline{\underline{k_3 \gg k_2}}$

Si $k_3 \gg k_2$, alors $K_m \rightarrow \frac{\cancel{k_3} K_d}{\cancel{k_3}} = K_d$ 1

alors que $\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} \rightarrow k_2$ ce qui nous donne un effet cinétique assez dur à mesurer. C'est aussi cohérent avec le fait que k_3 indépendant de $\underline{\underline{Li}}$

* cet effet k_3 minore aussi l'impact de Li sur la cinétique : le terme $\frac{k_2 K_{d2}}{k_2 + k_3} \rightarrow \frac{k_2}{k_3} K_{d2}$ avec k_2/k_3 bien plus petit que $\underline{\underline{1}}$