

## T. D. n° 2 (cinétique réactionnelle et équilibres chimiques)

### Exercice n° 1 :

Au cours d'une transformation, les concentrations d'un réactant A ont été mesurées en fonction du temps, les résultats sont les suivants :

<b>Temps (S)</b>	0	2	6	10	14	20
<b>[A] (M)</b>	0,398	0,385	0,366	0,341	0,315	0,282

Déterminer l'ordre de réaction, la constante de vitesse et la période.

### Exercice n° 2 :

L'adénosine diphosphate (ADP) peut être oxydée avec le periodate de sodium. L'ADP oxydé se fixe de façon covalente à des protéines ce qui conduit, dans le cas de certaines enzymes, à une inactivation. La cinétique d'inactivation de l'isocitrate déshydrogénase par l'ADP oxydé 0,1mM a été étudiée à 25°C :

<b>Temps (min)</b>	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54
<b>Activité (%)</b>	100	93	87	82	77,5	74	70,7	68	65,5	63,3
<b>Temps (h)</b>	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Activité (%)</b>	61,4	54,3	49,5	42,3	36,5	31,6	27,4	23,7	20,5	17,8

On observe que cette inactivation se fait en deux phases.

- Déterminer l'ordre de réaction, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction de chaque phase.

### Exercice n° 3 :

La dénaturation thermique d'une protéine a été étudiée sur une solution de concentration (20.2 mg/ml). En mesurant au cours du temps la concentration de protéine restant native, les résultats suivants ont été obtenus :

<b>T Min</b>	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	60	90	120	180
<b>[P]<sub>n</sub> mg/ml</b>	18.6	17.2	15.9	14.8	13.7	12.9	12	11.4	10.7	10.1	8	5.7	5.3	5.2	5.2

1. Déterminez l'ordre de cette réaction et sa constante de vitesse.
2. Calculez chacune des constantes spécifiques.

#### **Exercice n° 4 :**

L'interaction entre l' $\alpha$ -chymotrypsine et l'inhibiteur de Kunitz (une protéine extraite du pancréas) se fait avec une stœchiométrie de 1/1 et peut être considérée comme totale. Cette interaction a été étudiée en fonction du temps : dans un mélange d'incubation contenant 36 nM de chymotrypsine et 110 nM d'inhibiteur, on a prélevé des parties aliquotes et déterminé l'activité enzymatique restante :

<b>Temps d'incubation (min)</b>	0	0,25	0,5	1	2
<b>Activité enzymatique (%)</b>	100	81,2	67	46	27,5

Déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse correspondante.

#### **Exercice n° 5 :**

La pyruvate déshydrogénase est phosphorylée en présence d'une protéine kinase. Cette phosphorylation peut être mesurée facilement en utilisant de l'ATP marqué en position  $\gamma$  par le  $^{32}\text{P}$ , et en déterminant l'incorporation des résidus phosphorylé dans la pyruvate déshydrogénase.

Le tableau donne le nombre de nanomoles de  $^{32}\text{P}$  incorporées en 1 minute, pour différentes quantités de protéine kinase dans l'essai :

<b>Protéine kinase (<math>\mu\text{g}</math>)</b>	2.5	10	15	20
<b><math>^{32}\text{P}</math> incorporé (nmol/min)</b>	0.33	1.22	1.83	2.45

1. Ecrivez la réaction étudiée.
2. Déterminez l'ordre partiel de la réaction par rapport à la protéine kinase.