

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

### Corrigé-type

#### Exercice n°1 :

##### Ordre de réaction :

- On a une réaction mono moléculaire donc l'ordre de réaction peut être 0 ou 1.
- Pour déterminer l'ordre de réaction on réalise la représentation graphique  $[A] = f(t)$ .
- Le graphe obtenu est une droite de pente négative donc la réaction est **d'ordre 0**.

##### La constante de vitesse k :

Comme la réaction est d'ordre 0, on peut écrire :  $[A] = -kt + [A_0]$  donc : **la pente = - k**

Graphiquement :

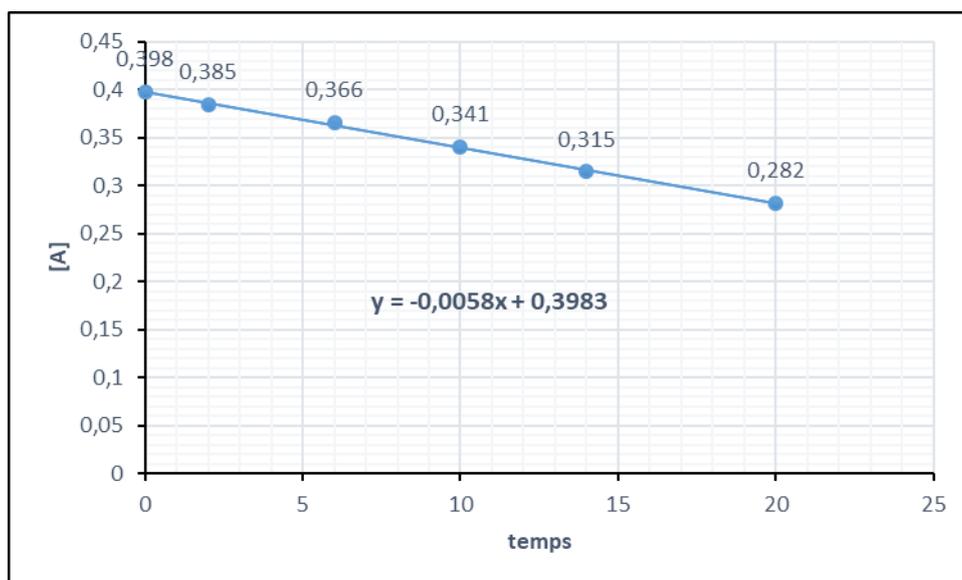
La pente =  $- 5,75 \times 10^{-3} \text{ M/S}$  donc  **$k = 5,75 \times 10^{-3} \text{ M.S}^{-1}$**

##### La période (le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ ) :

Au cours d'une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est donné par la formule suivante :

$$t_{1/2} = [A_0]/2k$$

Donc  $t_{1/2} = 0,398/2 \times 5,75 \times 10^{-3}$  d'où :  **$t_{1/2} = 34,6 \text{ S}$**



**Exercice n°2 :**

- **Ordre de la réaction de chaque phase :**

La réaction est bimoléculaire ; donc son ordre peut être 1 ou 2. Pour déterminer l'ordre de la réaction de l'inactivation de l'isocitrate déshydrogénase de chaque phase, on trace la courbe  $\ln(\%)$  d'activité en fonction du temps ( $\ln(A) = f(t)$ ) :

<b>Temps (min)</b>	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54
<b>Ln(A)</b>	4,61	4,53	4,46	4,41	4,35	4,30	4,28	4,22	4,18	4,15
<b>Temps (h)</b>	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Ln(A)</b>	4,12	3,99	3,90	3,74	3,60	3,45	3,31	3,16	3,02	2,88

Les courbes obtenues sont des droites de pente négative ; donc la **réaction est d'ordre 1 dans les deux phases.**

- **Constantes de vitesse :**

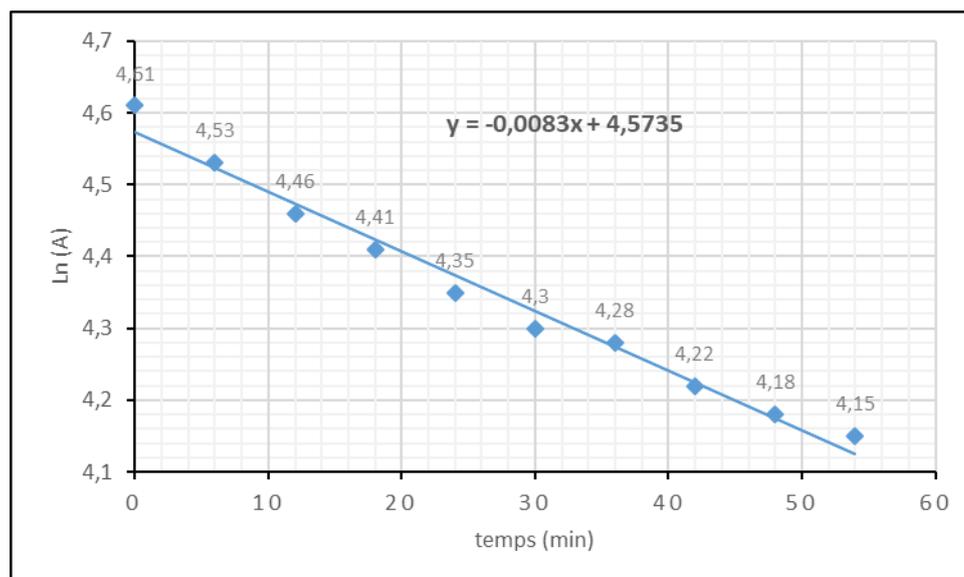
Comme la réaction est du 1<sup>er</sup> ordre, l'activité est donnée par la formule suivante :

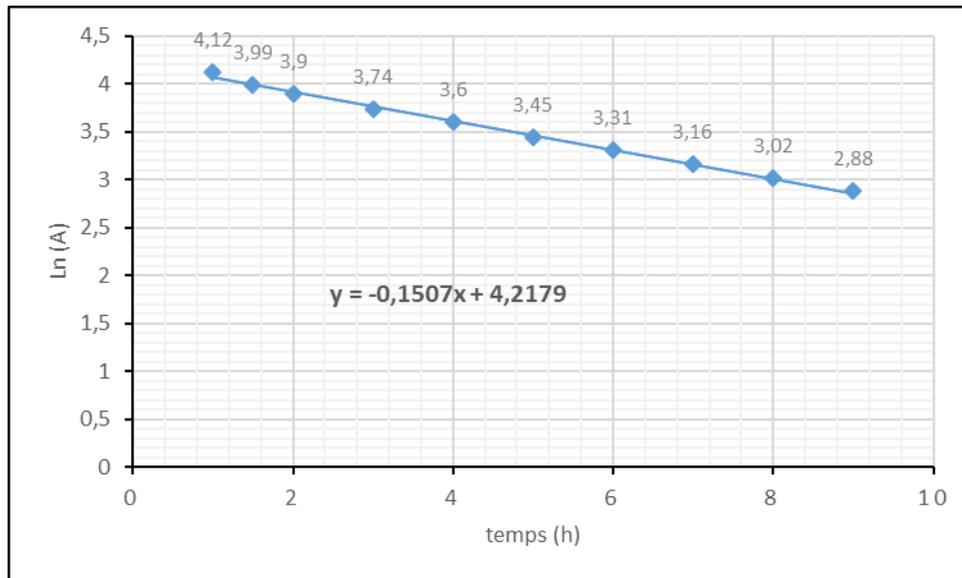
$\ln(A) = -kt + \ln(A)_0$  ; donc la pente de la droite obtenue est égale à  $(-k)$

Graphiquement :

La constante de vitesse de la phase rapide (1) est :  $k = 0,0085 \text{ min}^{-1}$

La constante de vitesse de la phase lente (2) est :  $k = 0,0024 \text{ min}^{-1} = 0,147 \text{ h}^{-1}$





**Le temps de demi-réaction :**

La réaction étudiée est du premier ordre, donc :  $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.69 / k$

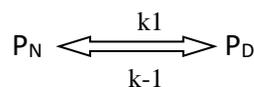
Le temps de demi-réaction de la phase (1) :  $t_{1/2} = 81,18 \text{ min}^{-1}$

Le temps de demi-réaction de la phase (2) :  $t_{1/2} = 287,5 \text{ min}^{-1}$

**Exercice n° 3 :**

**Ordre de la réaction :**

- La réaction étudiée est monomoléculaire, donc l'ordre de réaction peut être 0 ou 1.
- Mais la concentration de la protéine restant native  $[P]_n$  prend une valeur constante au bout d'un certain temps.
- Ceci suggère que la réaction tend **vers un équilibre** et elle est d'ordre 1, donc on peut écrire :

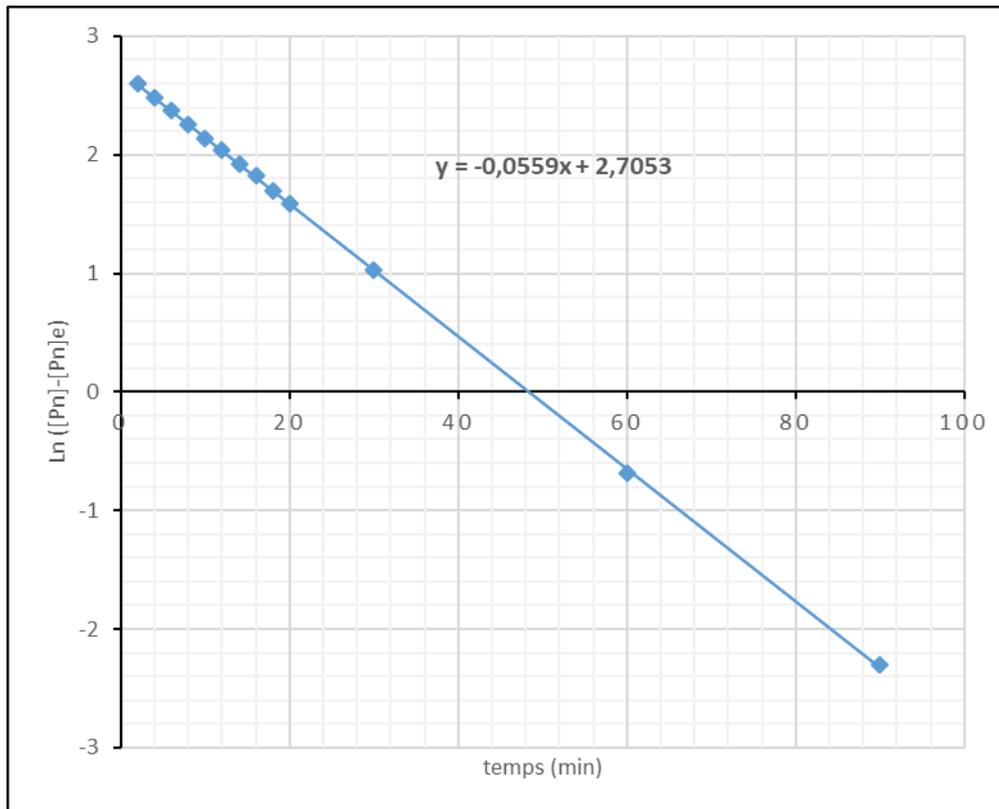


Avec  $k = k_1 + k_{-1}$

- Pour confirmer l'ordre de la réaction, on trace la courbe :  $\ln([P]_n - [P]_{neq}) = f(t)$  avec  $[P]_{neq} = 5,2 \text{ mg/mL}$

<b>T (min)</b>	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	60	90
<b><math>[P]_n - [P]_{neq}</math> (mg/ml)</b>	13,4	12	10,7	9,6	8,5	7,7	6,8	6,2	5,5	4,9	2,8	0,5	0,1
<b><math>\ln([P]_n - [P]_{neq})</math></b>	2,60	2,48	2,37	2,26	2,14	2,04	1,92	1,82	1,70	1,59	1,03	-0,69	-2,3

Le graphe obtenu est une droite de pente négative, donc la réaction est **d'ordre 1 et réversible**.



### Calcul de la constante de vitesse :

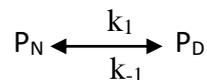
Dans ce cas, on peut écrire :  $\text{Ln}([P]_n - [P]_{\text{neq}}) = -kt + \text{Ln}([P]_{n0} - [P]_{\text{neq}})$  d'où : la pente = -k

Graphiquement :

La pente = - 0,056 donc :  $k = 0,056 \text{ min}^{-1}$

### Les constantes spécifiques ( $k_1$ et $k_{-1}$ ) :

On a :



Donc :  $v_1 = k_1 [P]_n$  et  $v_2 = k_{-1}[P]_D$

à l'équilibre :  $v_1 = v_2$  donc :  $k_1 [P]_{\text{neq}} = k_{-1}[P]_{\text{Deq}}$  d'où :  $k_1/k_{-1} = [P]_{\text{Deq}} / [P]_{\text{neq}}$

On a, à l'équilibre :  $[P]_{\text{neq}} = 5,2 \text{ mg/ml}$  et  $[P]_{\text{Deq}} = 20,2 - 5,2 = 15 \text{ mg/ml}$

donc :  $k_1/k_{-1} = [P]_{\text{Deq}} / [P]_{\text{neq}} = 15/5,2 = 2,88$

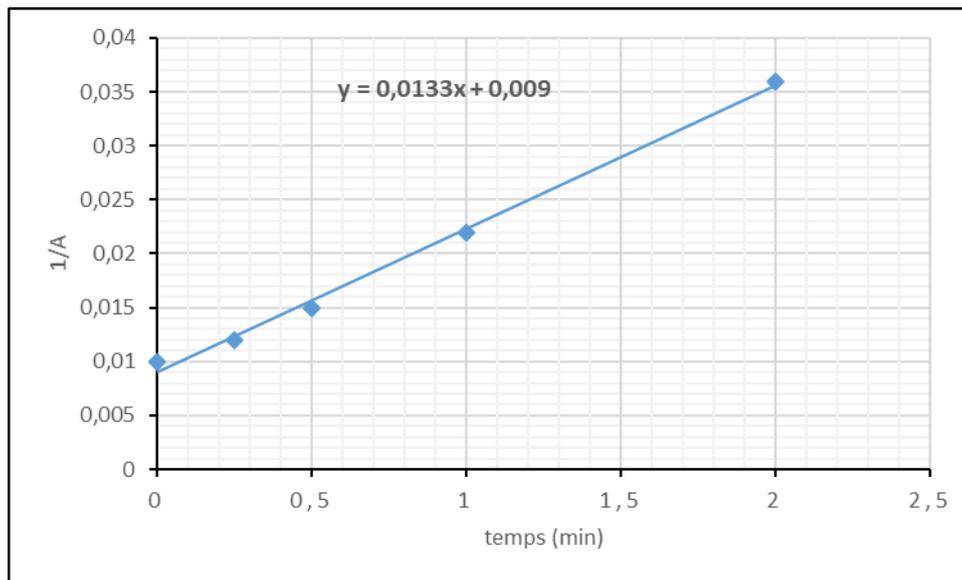
On obtient le système d'équations :  $k_1/k_{-1} = 2,88$  et  $k_1 + k_{-1} = 0,056$

donc :  $k_1 = 0,042 \text{ min}^{-1}$  et  $k_{-1} = 0,014 \text{ min}^{-1}$

**Exercice n° 4 :****Ordre de la réaction :**

- La réaction est bimoléculaire, donc l'ordre de réaction peut être 1 ou 2.
- Mais une stœchiométrie de 1/1 signifie que l'ordre de réaction est 2.
- Pour confirmer l'ordre 2, on réalise la représentation graphique :  $1/A = f(t)$

<b>Temps d'incubation (min)</b>	0	0,25	0,5	1	2
<b>1/A</b>	0,010	0,012	0,015	0,022	0,036



Le graphe obtenu est une droite de pente positive qui ne passe pas par l'origine, donc la réaction est **d'ordre 2**.

**Calcul de la constante de vitesse :**

Comme la réaction est d'ordre 2, on peut écrire :  $1/A = kt + 1/A_0$  donc : **la pente = k**

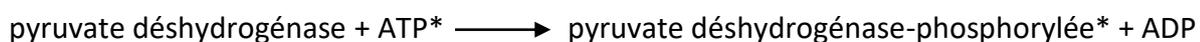
Graphiquement :

La pente = 0,0136 donc : **la pente = 0,0136 min<sup>-1</sup>**

Comme il s'agit d'un pourcentage d'activité et on sait que  $A = v = k [Et]$

Donc :  $k = 0,0136 / 36 \times 100$

d'où :  **$k = 3,78 \cdot 10^{-6} \text{ nM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$**

**Exercice n° 5 :****La réaction étudiée :**

Cette réaction est catalysée par la protéine kinase (PK), donc cette réaction renferme 3 molécules réagissantes.

**Ordre partiel de la réaction par rapport à la protéine kinase :**

- La détermination de l'ordre partiel se fait par l'étude de la fonction :  $v = f([\text{réactif}])$ .
- Dans cette réaction, on étudie la vitesse d'incorporation de  $P^{32}$  dans la pyruvate déshydrogénase en fonction de la concentration de la protéine kinase.

**N.B. :** l'ordre partiel peut être 0 ou 1 seulement.

- Pour cela, on réalise la représentation graphique :  $v = f([\text{PK}])$
- Le graphe obtenu est une droite de pente positive qui passe pas par l'origine, donc l'ordre partiel de la réaction par rapport à la protéine kinase est **1**.

