

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 :

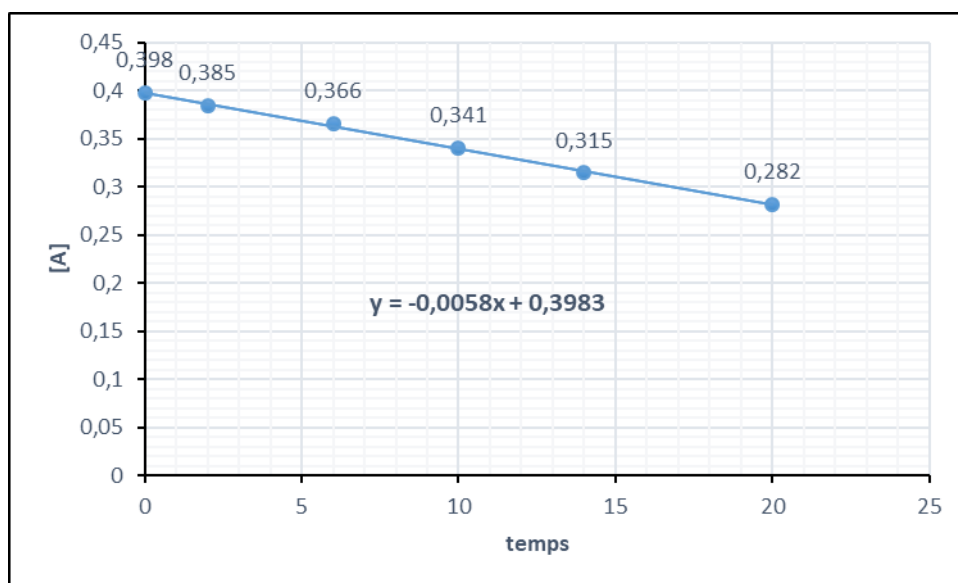
La pente = $- 5,75 \times 10^{-3} \text{ M/S}$ donc **$k = 5,75 \times 10^{-3} \text{ M.S}^{-1}$**

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 ($\ln(A) = f(t)$) :

Temps (min)	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54
Ln(A)	4,61	4,53	4,46	4,41	4,35	4,30	4,28	4,22	4,18	4,15
Temps (h)	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9
Ln(A)	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 :**

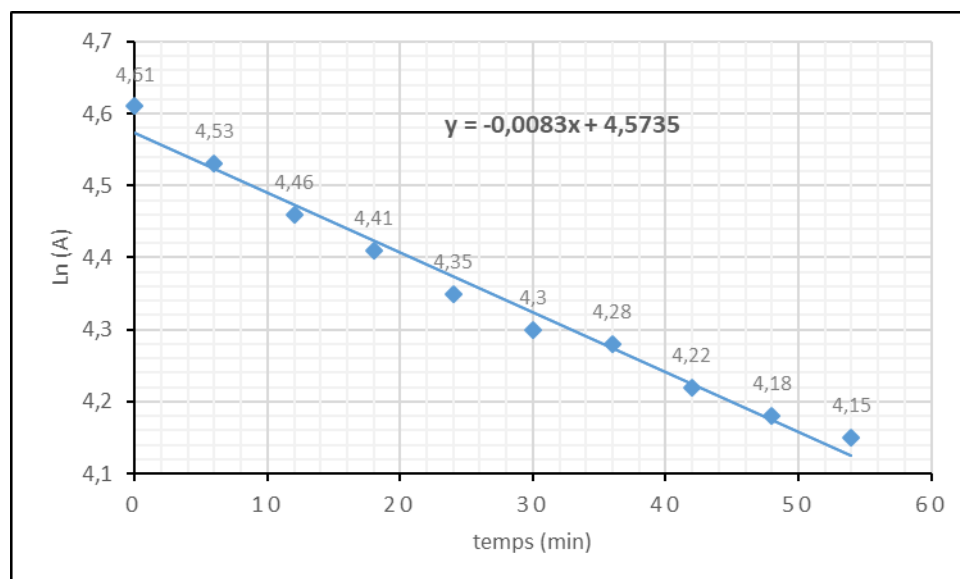
Comme la réaction est du 1^{er} ordre, l'activité est donnée par la formule suivante :

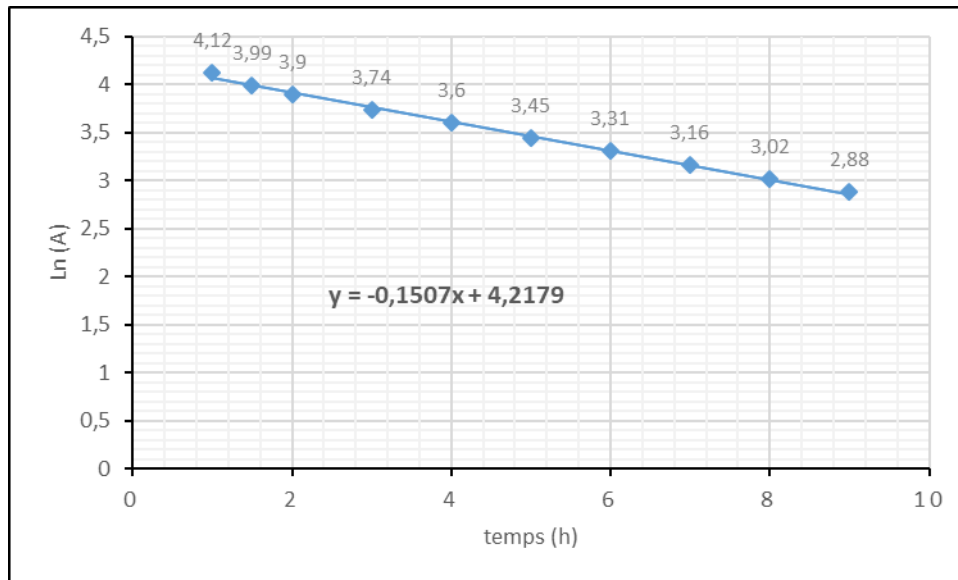
$\ln(A) = -kt + \ln(A)_0$; donc la pente de la droite obtenue est égale à **(-k)**

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 : $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.69 / k$

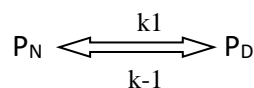
Le temps de demi-réaction de la phase (1) : $t_{1/2} = 81,18 \text{ min}^{-1}$

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 :

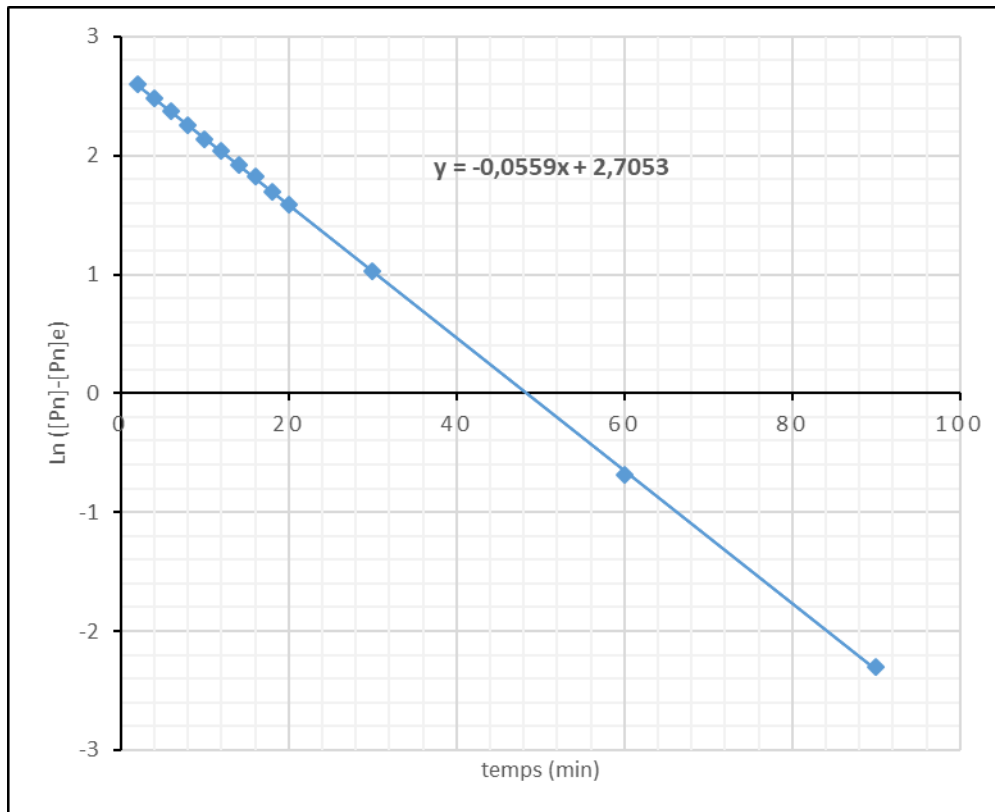


Avec $k = k_1 + k_{-1}$

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

T (min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	60	90
$[P]_n - [P]_{neq}$ (mg/ml)	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
$\ln([P]_n - [P]_{neq})$	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 :

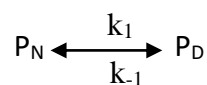
Dans ce cas, on peut écrire : $\ln([P]_n - [P]_{neq}) = -kt + \ln([P]_{n0} - [P]_{neq})$ d'où : la pente = -k

Graphiquement :

La pente = - 0,056 donc : **k = 0,056 min⁻¹**

Les constantes spécifiques (k₁ 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 : $k_1 [P]_{neq} = k_{-1}[P]_{Deq}$ d'où : $k_1/k_{-1} = [P]_{Deq} / [P]_{neq}$

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

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

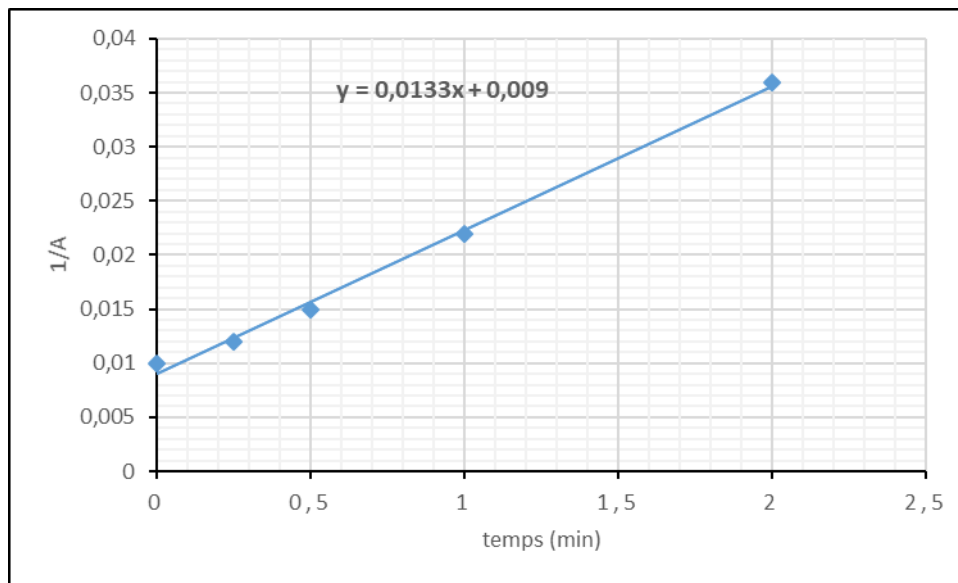
On obtient le système d'équations : **$k_1/k_{-1} = 2,88$** et **$k_1 + k_{-1} = 0,056$**

donc : **$k_1 = 0,042$ min⁻¹** et **$k_{-1} = 0,014$ 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 : $1/A = f(t)$

Temps d'incubation (min)	0	0,25	0,5	1	2
1/A	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⁻¹**

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**.

