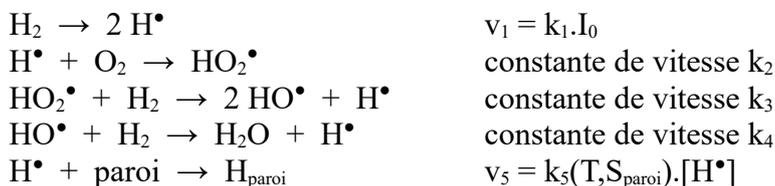


<b>DS n°3 CINÉTIQUE</b>
-----------------------------

**Problème n °1 : Étude cinétique de la réaction de formation de l'eau**

La synthèse d'eau vapeur, à partir de dihydrogène et de dioxygène, a lieu sous irradiation lumineuse, d'intensité notée  $I_0$ . Le mécanisme suivant est proposé :



$S_{\text{paroi}}$  étant la surface de la paroi du réacteur ;

$k_i$  ( $i = 1$  à  $5$ ) représentant les constantes de vitesse des différentes étapes ;

$v_1$  et  $v_5$  sont respectivement les vitesses des étapes 1 et 5.

1. Quels sont les intermédiaires de réaction ?

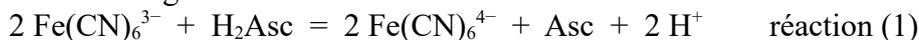
2. En appliquant l'AEQS aux intermédiaires réactionnels, montrer que la vitesse de formation de l'eau peut s'écrire sous la forme :  $v = \frac{A \cdot [O_2]}{B - C \cdot [O_2]}$  où A, B et C sont des constantes dont on donnera l'expression en fonction des  $k_i$  et de  $I_0$ .

3. Que dire du cas où  $k_5 = 2 \cdot k_2 \cdot [O_2]$  ?

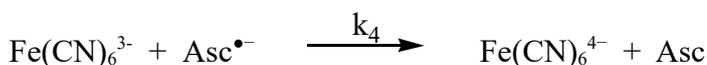
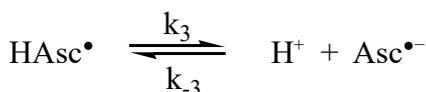
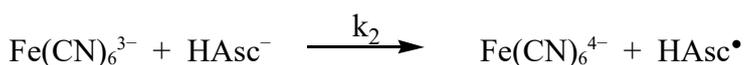
**Problème : Cinétique chimique d'oxydation de l'acide ascorbique (CCP PC2 2012)**

On étudie la cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C) noté  $H_2Asc$  en milieu acide par l'ion complexe  $Fe(CN)_6^{3-}$ .

La réaction globale s'écrit :



Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :

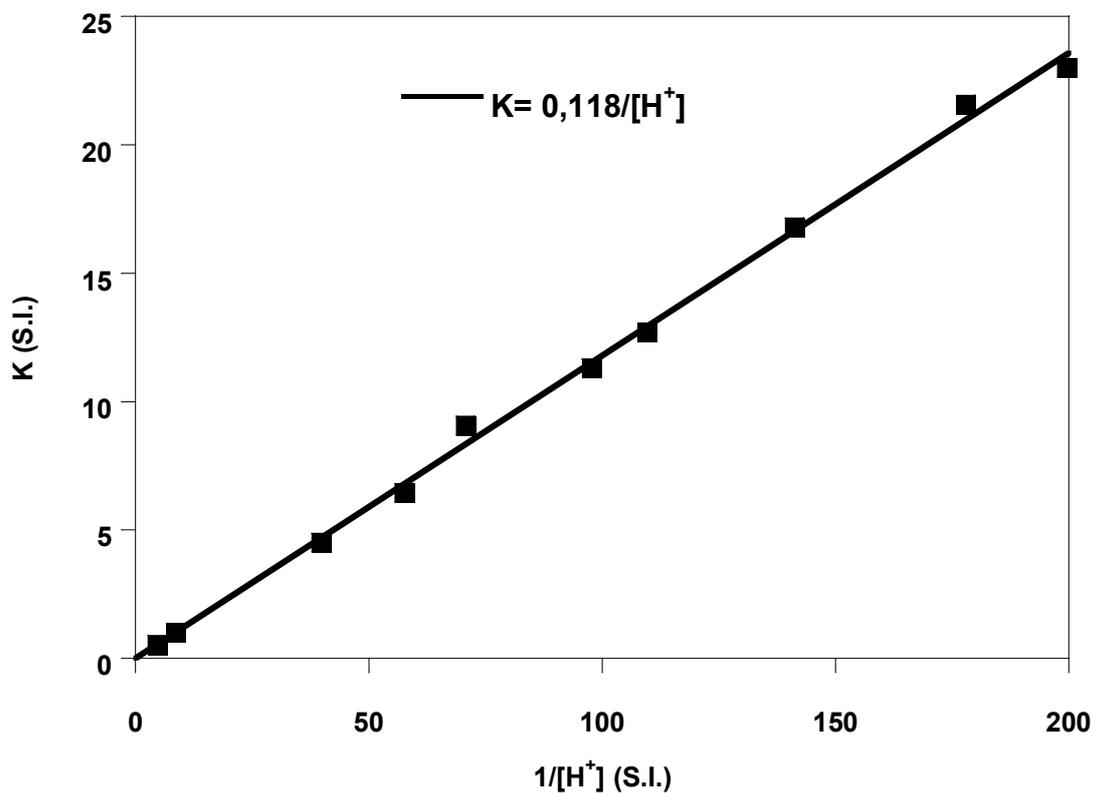


- Justifier pourquoi la réaction globale précédente ne peut pas décrire un acte élémentaire.
- Déterminer l'expression littérale de la constante de première acidité  $K_a$  de l'acide ascorbique en fonction des constantes de vitesse du problème.
- En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à  $HAsc^\bullet$  et  $Asc^{\bullet-}$ , exprimer la loi de vitesse  $v$  de la réaction (1) en fonction notamment des espèces  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $H_2Asc$  et  $H^+$ .
- Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type  $v = K.[Fe(CN)_6^{3-}].[H_2Asc]$ . Indiquer les conditions opératoires qui permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, donner l'expression littérale de  $K$ .
- La constante  $k_2$  a été déterminée à diverses températures. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

T (K)	293	298	303
$k_2$ (S.I.)	$8,6 \cdot 10^2$	$10,0 \cdot 10^2$	$11,6 \cdot 10^2$

Quelle est l'unité de  $k_2$  dans le système international S.I. ? De quelle loi, dont on précisera l'expression générale et les grandeurs caractéristiques, témoignent vraisemblablement les évolutions constatées ?

6. L'oxydation de l'acide ascorbique a été réalisée à température constante  $T = 298 \text{ K}$  dans divers tampons pH. Les résultats sont représentés dans le graphique ci-dessous.



Déduire de ces expériences la valeur de la constante de première acidité  $K_a$  de l'acide ascorbique.

**Donnée :**

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Problème n°3 : Étude cinétique de la réaction de glycolyse

La glycolyse est elle-même une succession de réactions qui commence par la formation de glucose-phosphate à partir de glucose et d'un ion phosphate catalysée par l'enzyme hexokinase.

L'équipe de Purich<sup>1</sup> a étudié particulièrement l'action de l'hexokinase et l'influence du glucose-phosphate. Les membres de l'équipe ont montré que le glucose-phosphate avait un rôle d'inhibiteur compétitif vis à vis de l'ATP.

Ils proposent en 1956 le modèle cinétique suivant :

$E + ATP = E-Ph + ADP$                       équilibre rapidement atteint de constante thermodynamique  $K_1$

$E-Ph + G \rightarrow G-Ph + E$                       constante de vitesse  $k$

$G-Ph + E = E-G-Ph$                       équilibre rapidement atteint de constante thermodynamique  $K_2$

où E est l'enzyme, G le glucose, G-Ph le glucose-phosphate, E-Ph le complexe enzyme-phosphate et E-G-Ph le complexe enzyme-glucose-phosphate.

Les concentrations en ATP, ADP, G-Ph et G seront considérées constantes sur l'intervalle de temps de l'étude.

**C1.** Écrire la relation de conservation de la matière de l'enzyme.

**C2.** Donner les deux relations liant les concentrations de certaines espèces aux constantes  $K_1$  et  $K_2$ .

**C3.** Dédurre de C1 et C2, l'expression de la concentration en enzyme-phosphate notée [E-Ph].

**C4.** Montrer que la vitesse initiale de formation de G-Ph peut se mettre sous la forme :

$$v_0 = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{[ATP]_0}},$$

et exprimer  $v_{max}$  et  $K_M$  en fonction de  $k$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $[E]_0$ ,  $[G]_0$ ,  $[ADP]_0$  et  $[G-Ph]_0$ .

1 D L Purich *et al.* « The hexokinases : kinetic, physical, and regulatory properties », *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, Volume 39, 1973, John Wiley & Son, p. 289.

L'équipe de Purich obtient les résultats suivants :

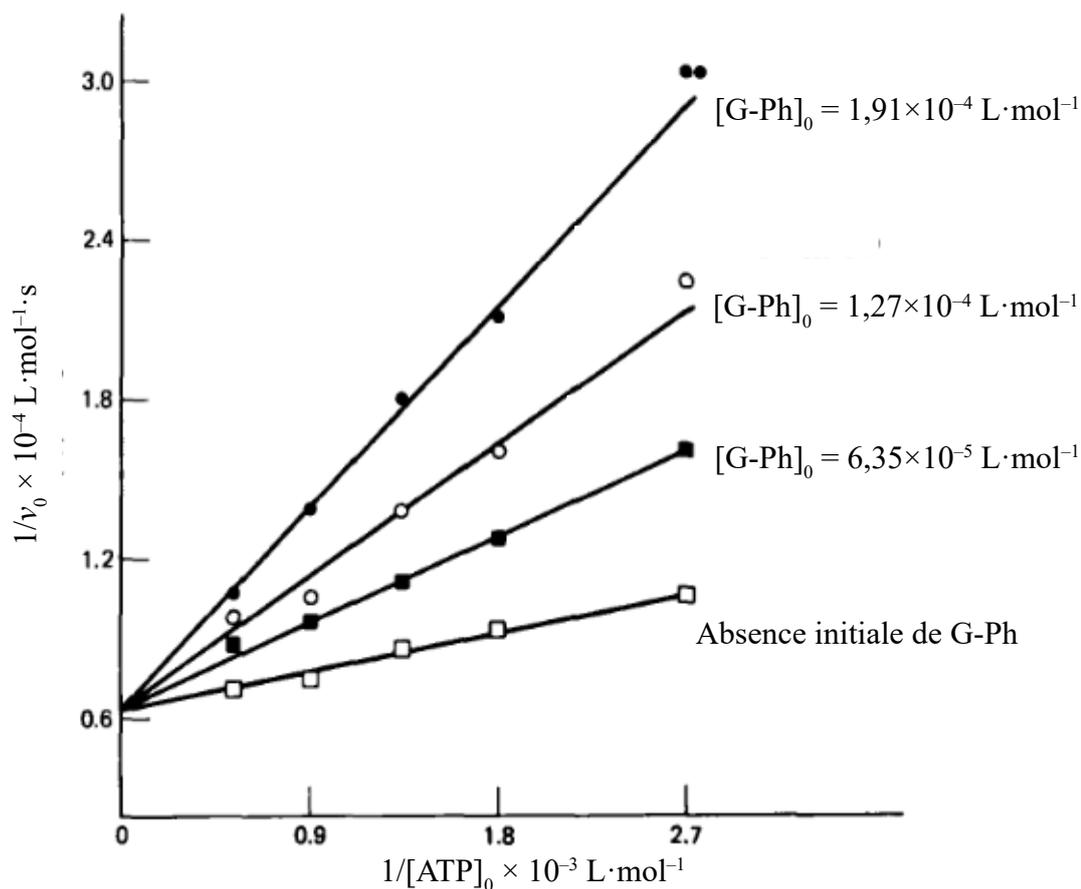


Figure 5 : Tracé de l'inverse de la vitesse initiale,  $1/v_0$ , en fonction de l'inverse de la concentration initiale en ATP,  $1/[ATP]_0$ , pour différentes concentrations initiales en glucose-phosphate  $[G-Ph]_0$

C5. Expliquer si les résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle cinétique proposé.