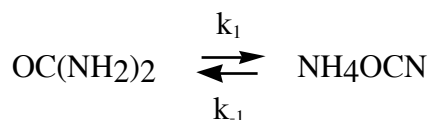


Exercice 1 (9.1.8)

Dans le dioxane, l'urée est isomérisée en isocyanate d'ammonium :



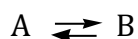
Les données expérimentales figurent dans le tableau ci-dessous :

T {°C}	k_1 {min ⁻¹ }	k_{-1} {min ⁻¹ }
61	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$
71	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$

- Calculer l'énergie d'activation des réactions directe (k) et inverse (k'). Considérer que les réactions k_1 et k_{-1} suivent la loi d'Arrhénius.
- Calculer l'enthalpie de la réaction

Exercice 2

1. On étudie la réaction d'équilibre entre A et B à 361 K



On note k_1 la constante de vitesse de A vers B et k_2 la constante de vitesse dans le sens inverse. L'énergie d'activation vaut $E_{a1} = 80$ kJ/mol pour la réaction dans le sens direct et $E_{a2} = 50$ kJ/mol dans le sens inverse. Le facteur de fréquence A_f est le même pour la réaction directe et inverse.

La réaction est d'ordre 1 dans les deux sens. On observe par ailleurs que l'ajout d'un catalyseur abaisse de 30 kJ/mol la barrière d'activation (dans les deux sens). Considérer que les réactions suivent la loi d'Arrhenius et que le facteur de fréquence A_f n'est pas modifié par l'ajout du catalyseur.

- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K avant l'ajout du catalyseur
- Calculer le facteur par lequel les constantes de vitesse sont multipliées en présence du catalyseur

Exercice 3 (9.1.10)

La conversion d'un substrat par catalyse enzymatique à 25°C a une constante de Michaelis K_M égale à 0.035 mol L⁻¹. La vitesse initiale de la réaction est 1.15 x 10⁻³ mol L⁻¹ s⁻¹ quand la concentration en substrat est 0.110 mol L⁻¹. Calculer la vitesse maximale de cette enzymolyse à 25°C ? Que deviendrait la vitesse maximale si à la fois, on divisait la concentration de l'enzyme par deux et doublait la concentration de substrat.

Exercice 4

Les résultats suivants ont été obtenus pour l'action de l'ATPase sur l'ATP à 20°C, pour une concentration de 20 nmol L⁻¹ en ATPase

[ATP] μmol L ⁻¹	0.6	0.8	1.4	2	3
v μmol L ⁻¹ s ⁻¹	0.81	0.97	1.30	1.47	1.69

En utilisant la représentation de Lineweaver-Burk, déterminer la constante de Michaelis, la vitesse maximum de la réaction, le turnover et l'efficacité catalytique de l'enzyme.

Exercice 5

On considère une réaction de catalyse enzymatique qui suit la cinétique de Michaelis-Menten avec $K_M = 3.0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Quelle concentration d'un inhibiteur compétitif caractérisé par $K_I = 2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ faut-il introduire pour réduire la vitesse de formation du produit de 50% quand la concentration du substrat est maintenue à 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Exercice 6

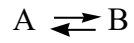
Calculer le volume d'éthanol pur (100%) à ingérer pour réduire la vitesse de formation de formaldéhyde à 5% de la valeur obtenue après l'ingestion de 100 mL de méthanol pur. Considérer que la concentration du méthanol et de l'éthanol dans le foie est celle obtenue par une dilution homogène du méthanol ingéré dans 40 L de fluides corporels.

Donnée : La catalyse enzymatique suit la cinétique de Michaelis-Menten. La constante de Michaelis K_M de LADH vaut 10⁻² M pour le méthanol et la constante d'inhibition $K_I = 10^{-3}$ M pour l'éthanol. L'inhibition du LADH par l'éthanol est compétitive. La densité du méthanol et de l'éthanol vaut 0.79 kg/L

Contexte : La dégradation de l'éthanol dans le corps humain est catalysée par l'enzyme LADH (une déhydrogénase du foie) qui le transforme en acétaldéhyde puis en acétate qui est ensuite éliminé par les reins. Le méthanol est dégradé par la même enzyme mais le formaldéhyde produit est toxique et peut causer la cécité ou même la mort. Des dégâts irréversibles apparaissent en quelques heures. En cas d'intoxication par méthanol, on peut soumettre le patient à une cure d'éthanol pour diminuer la vitesse de formation du formaldéhyde. L'excès de méthanol résultant est excrété sans risque par les reins. L'inhibition du LADH par l'éthanol est compétitive. (Remarque, de nos jours, l'éthanol est remplacé par un autre alcool (fomepizol) moins toxique.)

Exercice 7

Soit une réaction d'équilibre entre A et B où l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0$ est nulle.



Les cinétiques des réactions directe et indirecte sont d'ordre un et ont la même valeur de constante de vitesse k . Au temps initial, la concentration de A vaut A_0 et celle de B vaut 0 mol/L.

- a) Calculer la concentration de A et de B à l'équilibre.
- b) Déterminer le temps nécessaire (en fonction de k) pour que la concentration de A passe de A_0 à $\frac{3}{4} A_0$