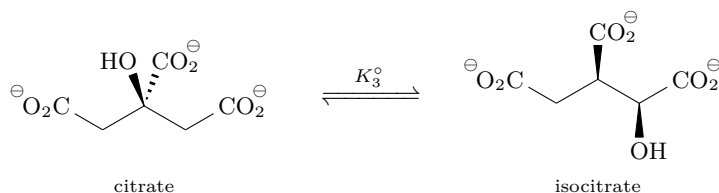


Devoir en temps libre n° 5

Étude d'une étape du cycle de Krebs

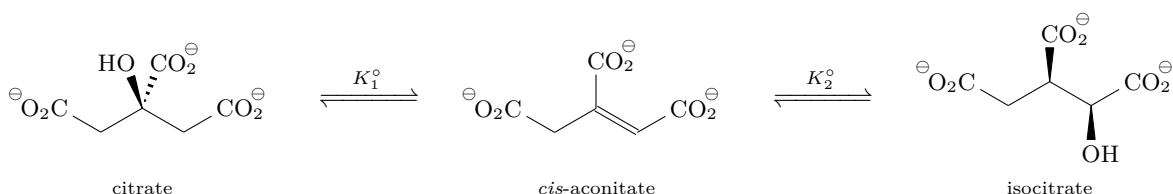
On s'intéresse à l'équilibre entre l'ion citrate et l'ion isocitrate, qui constitue une des étapes du cycle de KREBS. Cette réaction est catalysée par l'enzyme *aconitase*, et sa constante d'équilibre vaut : $K_3^\circ = 6,7 \cdot 10^{-2}$.



Afin d'étudier cette réaction, on dissout $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions citrate dans 100 mL d'une solution aqueuse contenant de l'aconitase et les espèces nécessaires au fonctionnement de l'enzyme. La solution, dont le volume reste constant, est portée à une température de 37 °C, et on attend l'établissement de l'équilibre.

1. Déterminer les concentrations des ions citrate et isocitrate qu'on doit obtenir à l'équilibre, en ne considérant que la réaction écrite ci-dessus.
2. Une analyse de la solution montre qu'à l'équilibre, il reste 91% d'ion citrate. Montrer que cette valeur n'est pas en accord avec le résultat précédent.
3. Calculer les concentrations de citrate et d'isocitrate réellement obtenues à l'équilibre. Expliquer pourquoi ces valeurs montrent qu'il est indispensable de faire intervenir un troisième composé pour l'étude de cet équilibre.

On modélise maintenant l'isomérisation du citrate en isocitrate par deux réactions successives, mettant en jeu le *cis*-aconitate. Les deux réactions sont catalysées par l'aconitase ; leurs constantes d'équilibre sont K_1° et K_2° .



4. À l'aide des indications précédentes, déterminer les constantes d'équilibre K_1° et K_2° .

Dans un cours de biochimie à destination d'étudiants de médecine¹, on peut lire le paragraphe suivant à propos de l'équilibre entre citrate et isocitrate : « On a deux réactions équilibrées. Malgré tout, c'est le citrate qui est largement majoritaire. C'est la consommation de citrate qui induit l'équilibre vers la formation de l'isocitrate. »

5. Commenter ces quelques lignes, éventuellement de façon critique.

1. <https://www.studocu.com/fr/document/universite-de-reims-champagne-ardenne/biochimie-metabolique/notes-de-cours/cycle-de-krebs/5953121/view>

Corrigé du devoir en temps libre n° 5

éléments de correction

1. Notons C le citrate et IC l'isocitrate. On introduit dans le milieu réactionnel du citrate à la concentration : $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Écrivons un tableau d'avancement en utilisant l'avancement volumique y :

	C	\rightleftharpoons	IC
introduit	C_0		
à l'équilibre	$C_0 - y_{\text{eq}}$		y_{eq}

À l'équilibre, le quotient réactionnel est égal à la constante de réaction, soit :

$$K_3^\circ = \frac{[\text{IC}]_{\text{eq}}}{[\text{C}]_{\text{eq}}} = \frac{y_{\text{eq}}}{C_0 - y_{\text{eq}}} \Rightarrow y_{\text{eq}} = \frac{C_0 K_3^\circ}{1 + K_3^\circ}$$

On en déduit : $[\text{IC}]_{\text{eq}} = y_{\text{eq}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{C}]_{\text{eq}} = C_0 - y_{\text{eq}} = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. La proportion de citrate restant à l'équilibre est : $[\text{C}]_{\text{eq}}/C_0$, qui devrait être de $1,87 \cdot 10^{-2} / 2,00 \cdot 10^{-2} = 0,937 = 93,7\%$. Cette valeur n'est pas celle qu'on obtient expérimentalement.

3. S'il reste 91% d'ions citrate à l'équilibre, cela correspond à une concentration : $[\text{C}]_{\text{eq}} = 0,91 \times 2,00 \cdot 10^{-2} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration d'isocitrate s'en déduit à l'aide de la constante d'équilibre :

$$K_3^\circ = \frac{[\text{IC}]_{\text{eq}}}{[\text{C}]_{\text{eq}}} \Rightarrow [\text{IC}]_{\text{eq}} = K_3^\circ [\text{C}]_{\text{eq}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité de citrate qui a disparu est : $[\text{C}]_{\text{disp}} = C_0 - [\text{C}]_{\text{eq}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Par conservation de la matière, cette quantité devrait être égale à la quantité d'isocitrate qui est apparu. Or cette dernière ne vaut que $[\text{IC}]_{\text{eq}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en conclut qu'une partie du citrate consommé se trouve sous une autre forme que l'isocitrate, ce qui implique qu'un troisième composé doit être pris en compte.

4. Notons A le *cis*-aconitate. D'après les questions précédentes, on sait que : $[\text{C}]_{\text{eq}} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{IC}]_{\text{eq}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Par conservation de la matière, on obtient immédiatement :

$$[\text{A}]_{\text{eq}} = C_0 - [\text{IC}]_{\text{eq}} - [\text{C}]_{\text{eq}} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit par définition de la constante d'équilibre :

$$K_1^\circ = \frac{[\text{A}]_{\text{eq}}}{[\text{C}]_{\text{eq}}} = 0,033 \quad \text{et} \quad K_2^\circ = \frac{[\text{IC}]_{\text{eq}}}{[\text{A}]_{\text{eq}}} = 2$$

5. Il y a une affirmation curieuse et une affirmation fausse dans ce paragraphe.

L'ensemble des deux phrases : « On a deux réactions équilibrées. Malgré tout, c'est le citrate qui est largement majoritaire. » relève d'une logique curieuse². Le fait qu'une réaction soit équilibrée ne permet en aucune manière de prédire quoi que ce soit sur la quantité de réactif ou de produit. Une telle prédiction ne peut se faire qu'en considérant la valeur de la constante d'équilibre K_1° de la réaction et des quantités des espèces introduites. K_3° étant sensiblement inférieure à 1, il est tout-à-fait attendu qu'on ait majoritairement du réactif à l'équilibre.

La dernière phrase : « C'est la consommation de citrate qui induit l'équilibre vers la formation de l'isocitrate. » est un non-sens. Une réaction ne se déroule pas dans le sens direct parce que le réactif est consommé ! C'est exactement l'inverse : le réactif est consommé parce que la réaction va dans le sens direct. Il est probable que l'auteur de cette phrase voulait expliquer que le cycle de Krebs fonctionne, bien que la réaction d'isomérisation du citrate en isocitrate ait une constante d'équilibre modeste ($K_3^\circ < 1$). Ceci s'explique par un déplacement d'équilibre : l'isocitrate étant consommé dans la suite du cycle, la réaction d'isomérisation du citrate en isocitrate est déplacée dans le sens direct.

2. Il est à espérer que l'auteur de cette phrase ne fasse pas partie des personnes qui pensent que « équilibrée » signifie qu'il y a autant de réactif que de produit !