

Correction TD C8 - Catalyse - TB2

* Exercice 1 :

① Par définition : $v = \frac{d[P]}{dt}$

② La loi de Van't Hoff donne $v = k_2 [ES]$

③ Approximation Equilibre rapide : $v_1 = v_{-1}$

$$\Leftrightarrow k_1 [E] \cdot [S] = k_{-1} [ES]$$

④ Ainsi $[ES] = \frac{k_1}{k_{-1}} [E][S] \Leftrightarrow [E] = \frac{[ES]}{[S]} \frac{k_{-1}}{k_1}$

Or conservation de la matière :

$$\begin{cases} [E]_0 = [E] + [ES] \\ [S]_0 = [S] + [ES] \approx [S]_0 \end{cases}$$

Finalement : $[E]_0 = \frac{k_{-1}}{k_1} \frac{[ES]}{[S]_0} + [ES] = [ES] \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_1} \cdot \frac{1}{[S]_0} \right)$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1} \frac{1}{[S]_0}} = \frac{[S]_0 [E]_0}{[S]_0 + \frac{k_{-1}}{k_1}}$$

Et $v = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{[S]_0 + \frac{k_{-1}}{k_1}}$

⑤ On peut écrire : $v = \frac{v_{\max} [S]_0}{[S]_0 + K_M}$

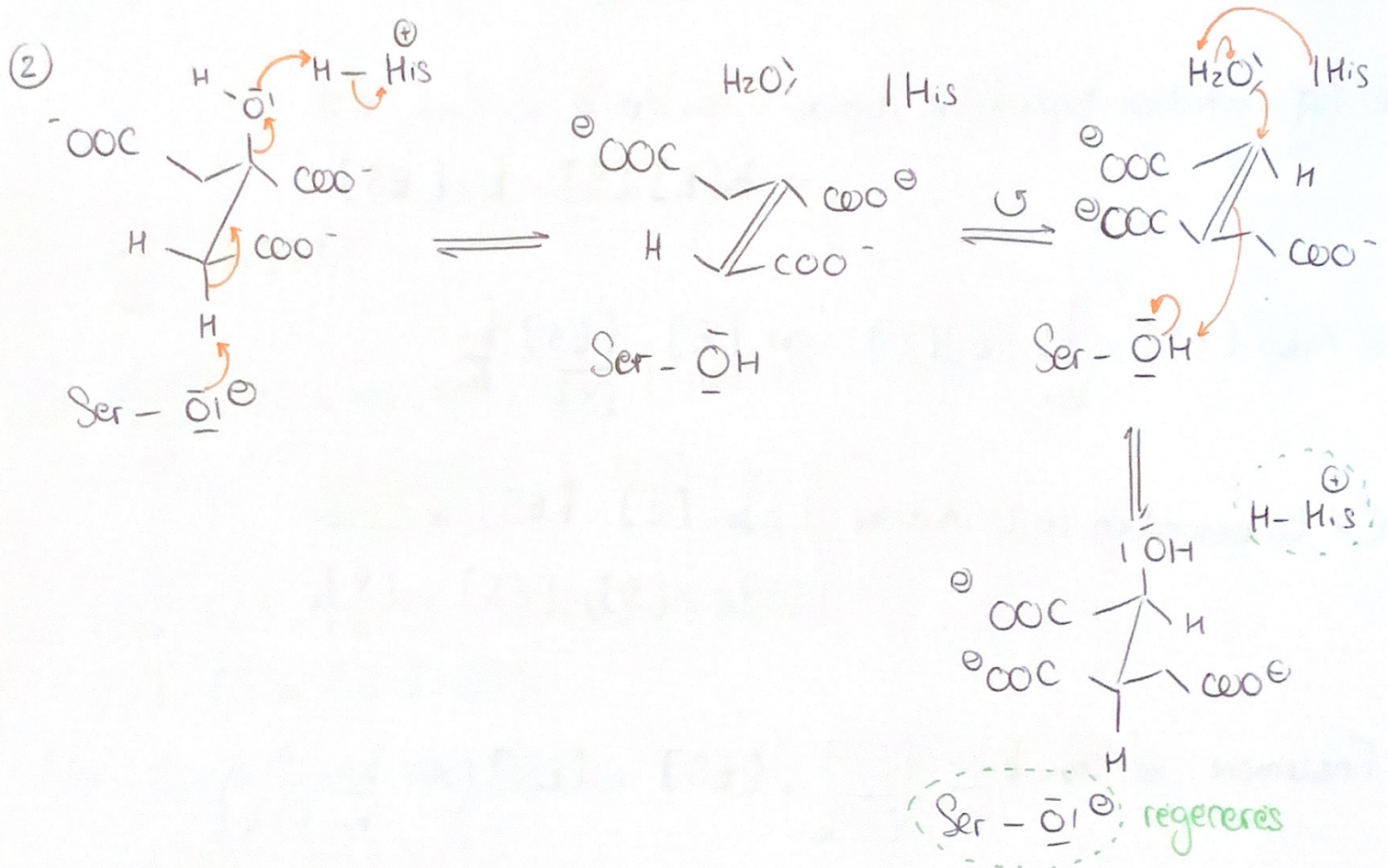
avec :

$$\begin{cases} v_{\max} = k_2 [E]_0 \\ K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} \end{cases}$$

* Exercice 2:

① Site actif: région particulière enzyme, dans sa conformation native permettant de fixer le substrat pour catalyser la réaction.

• Les pointillés représentent les interactions intermoléculaires entre le substrat et l'enzyme. (VdW et liaisons H)



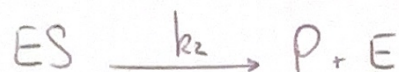
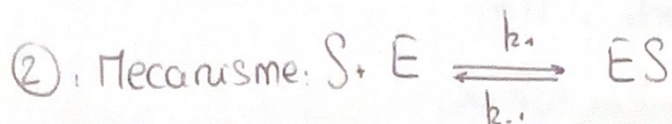
Les groupement Ser et His permettent le transfert de protons beaucoup plus facilement $\Rightarrow$ accélère vitesse

Géométrie de l'enzyme implique un sens majoritaire par la double liaison et donc une attaque sur une face particulière de la double liaison $\Rightarrow$ stéréosélectivité

* Exercice 3:

① Comme $n = m/M$

$$\text{On a : } [E]_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{m_0}{M \cdot V_0} = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} \ll [S]_0 \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$$

$$\text{Or } \frac{d[ES]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad (\text{AEQS})$$

$$= k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES]$$

$$\text{Or } [E]_0 = [E] + [ES] \quad \Leftrightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$$

$$[S] = [S]_0 + [ES] \approx [S]_0$$

$$\text{Ainsi : } 0 = k_1 ([E]_0 - [ES])[S]_0 - k_{-1} [ES] - k_2 [ES]$$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2}$$

$$\text{Finalement } v = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{[S]_0 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} = \frac{v_{\max} [S]_0}{[S]_0 + K_M}$$

③ On a donc :

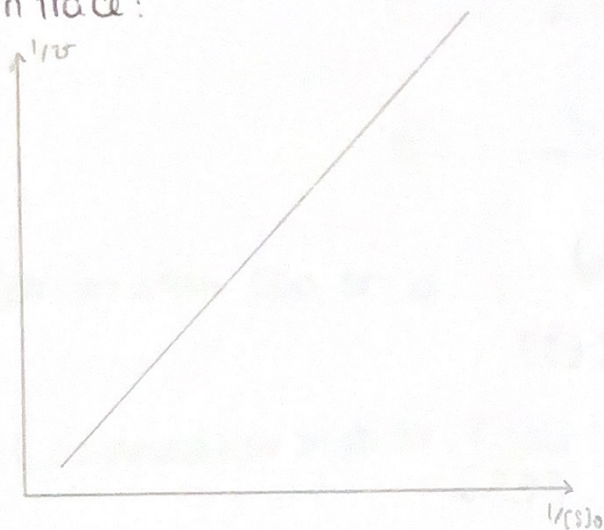
$$\frac{1}{v} = \frac{[S]_0 + K_M}{[S]_0 v_{\max}} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max} [S]_0} \quad : \quad \frac{1}{v} = f(1/[S]_0) : \text{droite} \left\{ \begin{array}{l} \text{pente } K_M/v_{\max} \\ \text{Origine : } 1/v_{\max} \end{array} \right.$$

$$\text{et } v = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_m + [S]_0} = \frac{v_{\max} [S]_0 + v_{\max} K_m}{K_m + [S]_0} = \frac{v_{\max} K_m}{K_m + [S]_0} \times \frac{[S]_0}{[S]_0}$$

$$v = v_{\max} - \frac{v \cdot K_m}{[S]_0}$$

En traçant $v = f(v/[S]_0)$: droite : $\left\{ \begin{array}{l} \text{pente} = K_m \\ \text{origine } v_{\max} \end{array} \right.$

On trace :



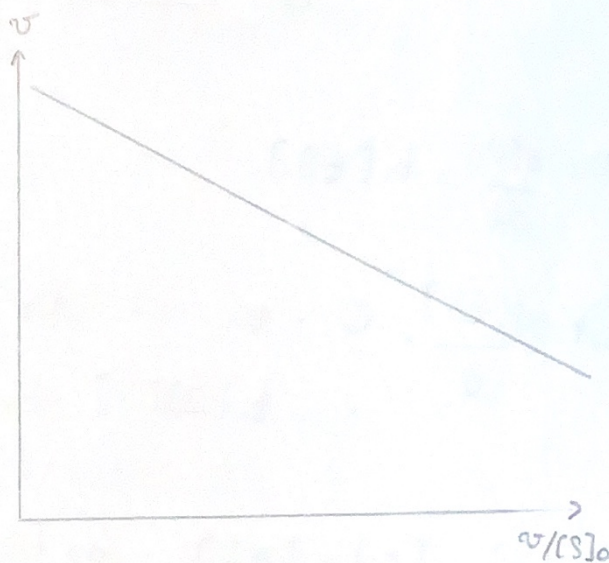
$$\frac{1}{v} = 77 \times \frac{1}{[S]_0} + 1.5 \cdot 10^7$$

$$= \frac{K_m}{v_{\max}} \times \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_{\max}}$$

$$\Rightarrow v_{\max} = 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L/min}$$

$$K_m = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Valeurs similaires



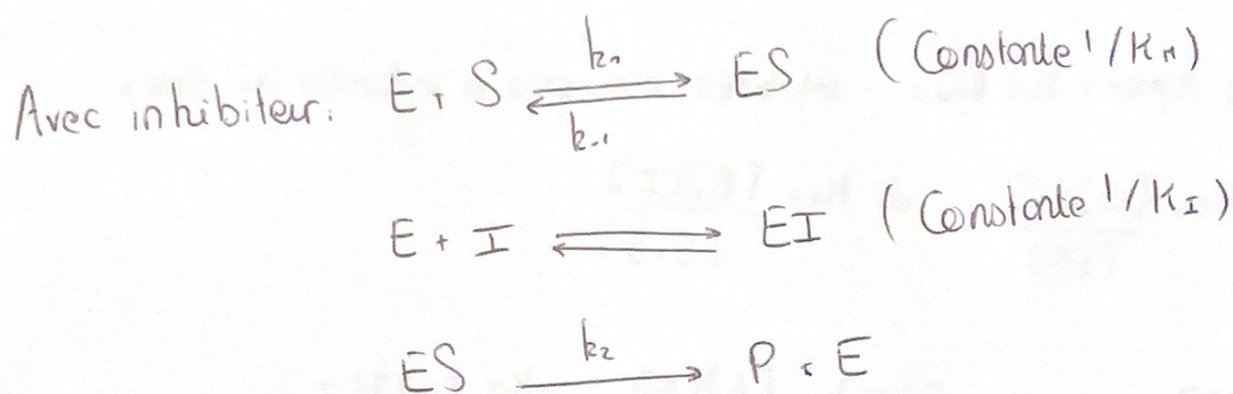
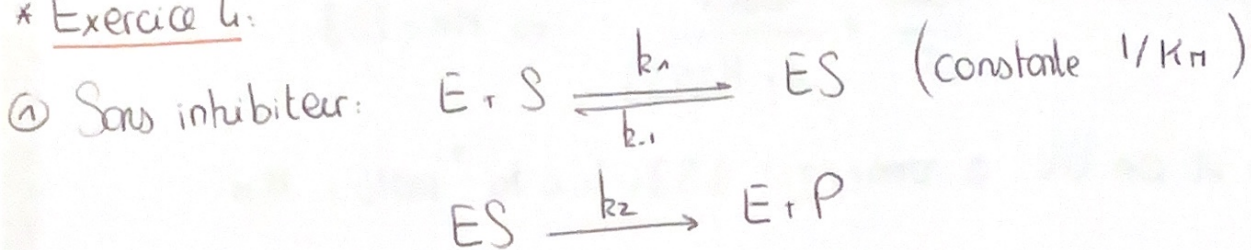
$$v = -5.1 \cdot 10^{-6} \times \frac{v}{[S]_0} + 6.8 \cdot 10^{-8}$$

$$= -K_m \times \frac{v}{[S]_0} + v_{\max}$$

$$\Rightarrow v_{\max} = 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L/min}$$

$$K_m = 5.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

* Exercice 4:



Dans les deux cas on a $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$

② Conservation matière (sans I): $[E]_T = [E] + [ES]$

On a $v = v_{\max}$ si l'enzyme sous forme ES $\Rightarrow [E]_T \approx [ES]$

$$\hookrightarrow v_{\max} = k_2[E]_T$$

On exprime $K_M = \frac{[E][S]}{[ES]} \Leftrightarrow [E] = \frac{[ES] \cdot K_M}{[S]}$

$$\Rightarrow [E]_T = \frac{[ES] K_M}{[S]} + [ES] = [ES] \left(1 + \frac{K_M}{[S]} \right)$$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{[E]_T}{1 + K_M/[S]}$$

$$\text{et } v = \frac{k_2[E]_T}{1 + K_M/[S]} = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]}$$

③ Si $v = \frac{v_{\max}}{2}$ on a : $\frac{v_{\max}}{2} = \frac{v_{\max}}{1 + K_m/[S]} \Rightarrow K_m = [S]$.

Dans la figure 1: on lit : a $v_{\max}/2$: $[S] = 4.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} = K_m$.

④ Avec inhibiteur on a : $[E]_T = [E] + [ES] + [EI]$

On a toujours $v_{\max} = k_2 [E]_T$: inhibiteur n'a pas d'influence sur $v_{\max}$

⑤ De même $K_m = \frac{[E][S]}{[ES]}$ et $K_i = \frac{[E][I]}{[EI]}$

$\Rightarrow [E] = \frac{K_m [ES]}{[S]}$ et donc $[EI] = \frac{[E][I]}{K_i} = \frac{K_m}{K_i} \frac{[ES][I]}{[S]}$

Donc $[E]_T = [ES] + \frac{K_m [ES]}{[S]} + \frac{K_m}{K_i} \frac{[ES][I]}{[S]}$

$\Rightarrow [ES] = \frac{[E]_T}{1 + \frac{K_m}{[S]} + \frac{K_m [I]}{K_i [S]}}$

et $v = \frac{k_2 [E]_T}{1 + \frac{K_m}{[S]} + \frac{K_m [I]}{K_i [S]}} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{1}{[S]} K_m \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_{app}}{[S]}} = v$

⑥ De même pour $v = \frac{v_{\max}}{2}$: $K_{app} = [S] = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

⑦ $\frac{K_{app}}{K_m} = 2 \Rightarrow \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) = 2 \Rightarrow \underline{K_i = [I] = 8.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}}$

8) a). On calcule : $CI_{50} = 1.1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} < 8.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$: peu inhibition

b). CI_{50} dépend de $[S]$, mais pas K_i : K_i @ pertinent.