

# Introduction à la cinétique enzymatique

## 1. Nature et Rôle

Les enzymes sont de nature protéiques.

Elles sont produites par les cellules vivantes. Ce sont des protéines douées d'activité catalytique. Donc les enzymes possèdent deux sortes de propriétés:

--> propriétés des protéines

--> propriétés des catalyseurs (99,9% sont des enzymes et 0,1% Ribozymes, dérivés d'acides nucléiques).

**Taille:** Les plus petites enzymes font environ 12 000g/mol = 12KDa (ex: ribonucléase)

Les plus grosses font environ 1 000KDa or un résidu d'AA fait environ 110g/mol donc les enzymes ont entre 100 et 1 000 AA.

**Nombre:** On considère qu'il y a environ 2 500 réactions biochimiques catalysées par des enzymes. Or les enzymes diffèrent suivant les espèces donc on arrive à plus de  $10^6$  réactions.

**Rôle:** Elles augmentent la vitesse de réaction enzymatique, si la réaction est faisable naturellement.

Ex:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

Ici, à 25°C,  $v_R = 0,6 \text{ mmol/L}$

Or dans le sang, il y a une enzyme capable de catalyser cette réaction, c'est l'anhydrase carbonique, dans les hématies. Dans ce cas,  $v_R = 50 \text{ mol/L/s}$ . Les facteurs d'augmentation de la vitesse sont de  $10^3$  à  $10^{12}$ .

## 2. L'énergie d'activation

Substrat --> S  $\rightleftharpoons$  P <-- Produit

Vitesse de réaction:

$$v = d[S] / dt = d[P] / dt = k \cdot [S]$$

avec k = constante de vitesse

k permet de comparer un milieu à d'autres.

**Réaction d'ARRHNIUS:**

$$\ln k = -(E_a / R \cdot T) + \ln k_0$$

k = constante de vitesse

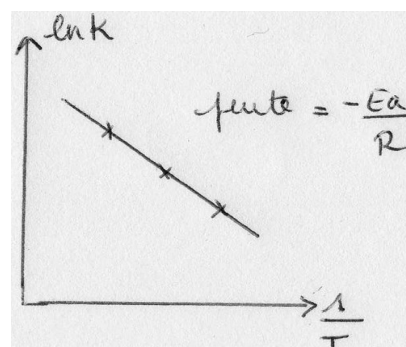
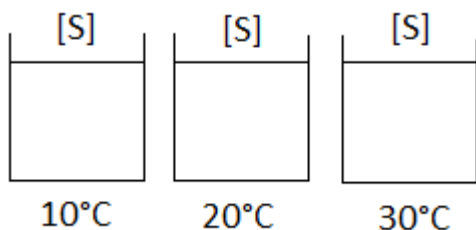
R = constante des gaz parfait

$k_0$  = constante de vitesse initiale

T = température en Kelvin

$E_a$  = Energie d'activation

=> Si T°K augmente, on a K qui augmente



v	T °C	Tk	1/T	Ln v
V <sub>10</sub>				
V <sub>20</sub>				
V <sub>30</sub>				

$$\ln k = \ln v = \ln k = -(E_a / R \cdot T) + \ln k_0$$

d'où  $\ln v = a \cdot x + b$

$$v = k \cdot [S]$$

$\ln v = \ln k + \ln [S]$  or si dt est court alors  $[S]$  est fixe

$$\ln k = \ln v - \ln [S]$$

$$\text{or } \ln k = -(E_a / R \times 1/T) + \ln k_0$$

$$\text{d'où } \ln v - \ln [S] = -(E_a / R \times 1/T) + \ln k_0$$

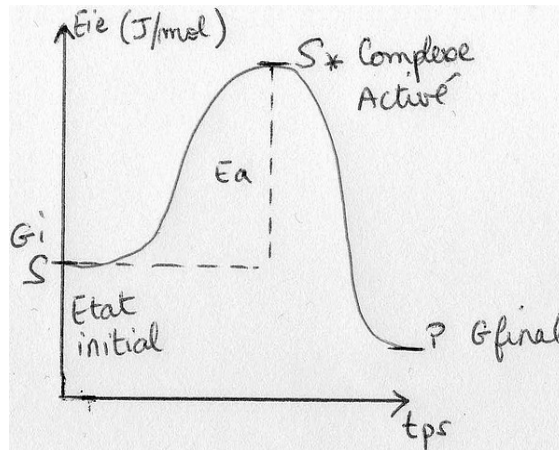
$$\ln v = -(E_a / R \times 1/T) + \ln k_0 + \ln [S]$$

$$\text{or } \ln k_0 + \ln [S] = \text{constante}$$

$$\text{d'où } \ln v = a \cdot x + b$$

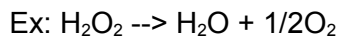
=> Eie a est facilement calculable grâce à des mesures simples.

### Intérêt de Eie a: Théorie du Complexe Activé



Le substrat ne se transforme pas directement en produit; il doit passer par un « état activé » : S\*.

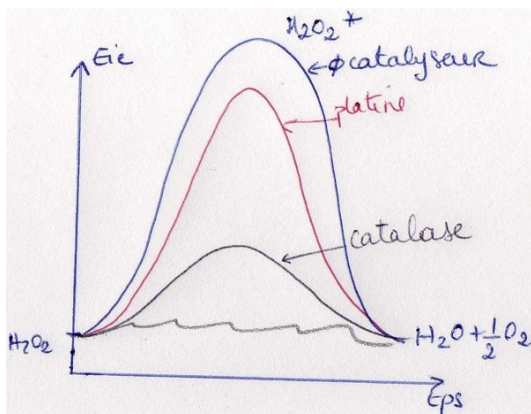
Eie d'activation: Eie qu'il faut fournir au substrat pour qu'il passe au complexe activé, il s'agit d'une étape nécessaire.



$\Delta G' < 0$  ici Eie a = 72KJ/mol

En présence de platine, Eie a = 48KJ/mol

Catalyseur enzymatique: la catalase

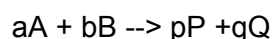


On note que l'Eie d'activation a été divisé par 3.

**Donc le rôle d'une Enzyme est de diminuer l'énergie d'activation**

L'enzyme décompose l'énergie d'un substrat en produit en plusieurs étapes: chacune ayant une faible énergie d'activation.

### **3. Ordre des réactions**



a, b, p, q = coef. stœchiométrique

$$v = k.[A]^a \times [B]^b$$

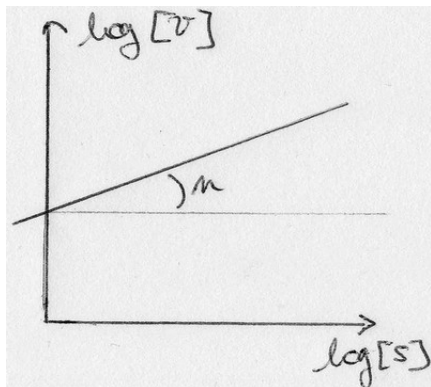
avec a: ordre partiel de la réaction par rapport à A

b: " " " B

a + b: ordre global de la réaction

Ex:  $nS \rightarrow P$ , on a  $v = k.[S]^n$

$$\log v = n \cdot \log [S] + \log k$$



Log [S]	S	v	Log v
	S1	v1	
	S2	v2	
	S3	v3	

### Cas particulier utile en enzymologie

=> Ordre 0 par rapport au Substrat

C'est le cas général en enzymologie:



$$v = k.[E]^1 \times [S]^n$$

ici  $n = 0$ , donc ordre 0 par rapport à S donc la vitesse est indépendante des variations de [S]

or  $[S]^0 = 1$

donc

$$v = k.[E]$$

=> Ordre 1 par rapport au Substrat

$$v = k.[E]^n \times [S]^1$$

si on a comme condition  $[E] = \text{constante}$ , alors

$$v = k' \cdot [S]$$

### Unité de la constante de vitesse

=> Ordre 1

$$v = d[A] / dt = k.[A]$$

d[A] : mol/L

dt : sec

[A] : mol/L

donc  $k = \text{sec}^{-1}$

=> Ordre 2

$$v = d[A] / dt = k.[A]^2$$

d[A] : mol/L

dt : sec

$[A]^2$  :  $(\text{mol/L})^2$

donc  $k = (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k = \text{L} / \text{mol} / \text{sec}$