

Cours pour Etudiants de Licence de Biochimie

Département de Biologie Physico-Chimique, Faculté des sciences de la Nature et
de la vie SNV, Université de Bejaia



Matière: Enzymologie Appliquée **Chapitre Rappel:** Eléments de cinétique chimique

Responsable de la matière et chargée de cours:
Pr. KHETTAL Bachra

Email: khettalbachra@gmail.com

Laboratoire de Biotechnologie Végétale et Ethnobotanique
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Université de Bejaia

I. Les éléments de cinétique chimique

Définition et terminologies

La cinétique est l'étude des vitesses des réactions chimiques.

La vitesse d'une réaction et ses variations en fonction de différentes conditions sont directement liées à la voie suivie par la réaction, et nous renseignent donc sur son mécanisme réactionnel

I. Les éléments de cinétique chimique

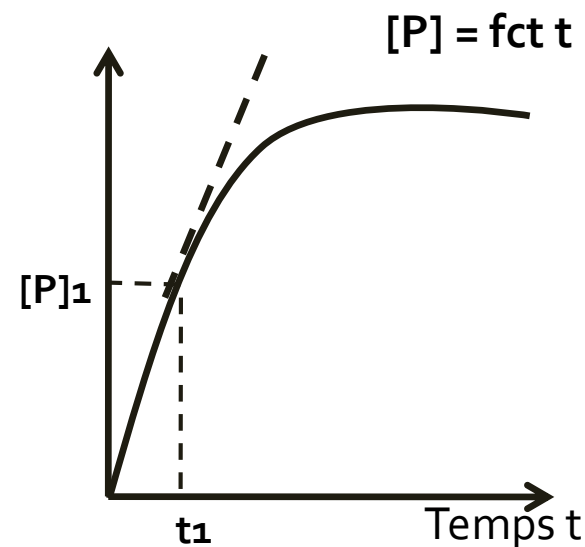
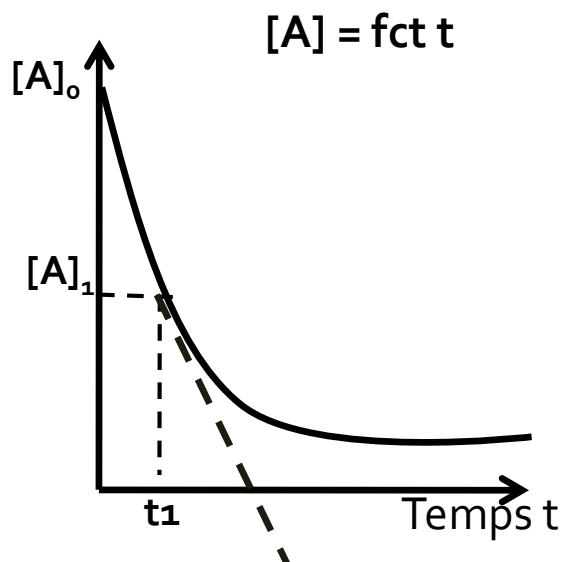
Notion de vitesse instantanée

Vitesse d'une réaction = variation de la concentration des réactifs ou des produits par unité de temps



La vitesse instantanée au temps correspond à la tangente de la courbe $[A] = fct t$ ou $[P] = fct t$ au point de coordonnée t :

$$v = -d[A]/dt = d[P]/dt$$



$$v = -\frac{d[A]}{a dt} = -\frac{d[B]}{b dt} = \frac{d[C]}{c dt} = \frac{d[D]}{d dt}$$

A, b, c, d coefficients stœchiométriques de la réaction

I. Les éléments de cinétique chimique

Notion de molécularité et d'ordre

La **molécularité** d'une réaction correspond au nombre de molécules qui interagissent.

- ❑ les réactions **mono moléculaires** (réactions assez courantes)



- ❑ les réactions **bimoléculaires** (réactions courantes)



- ❑ les réactions **trimoléculaires** sont rares
- ❑ les réactions de molécularité supérieur sont inconnues.

L'**ordre** est une notion d'origine purement expérimentale. C'est l'exposant affecté aux concentrations des réactifs interagissant dans l'équation de vitesse d'une réaction chimique. Il peut être nul ou positif, entier ou fractionnaire

Considérons la réaction: $A + B \xrightarrow{k} P$

L'équation de vitesse s'écrit: $v = k[A]^p[B]^q$

k : constante de vitesse

p et q : ordres partiels de la réaction

Ordre \neq molécularité

I. Les éléments de cinétique chimique

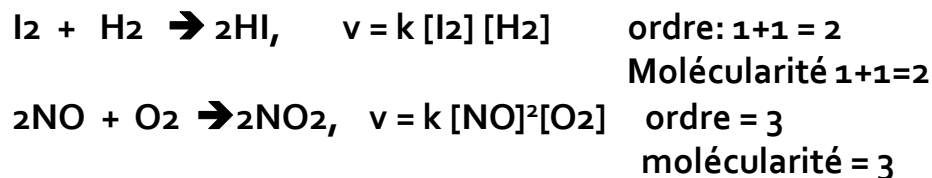
Réaction élémentaire, réaction complexe



Equation de vitesse : $v = k[A]^p[B]^q$

Réaction élémentaire: simple

- ✓ Ne se décompose pas en réaction intermédiaire plus simple « d'intermédiaire stable
- ✓ Ordre et molécularité s'exprime par le même nombre: $p + q = a + b$
- ✓ L'Ordre partiel /à un réactif est égal à son coefficient stœchiométrique
- ✓ L'ordre est toujours entier
- ✓ Sa constante de vitesse satisfait la loi d'Arrhénius



Réaction complexe:

- ✓ Se décompose en plusieurs réactions élémentaires
- ✓ Ordre et molécularité ont des valeurs différentes

$$p + q \neq a + b$$

Réaction de pyrolyse de l'éthanal:



$$v = k [CH_3CHO]^{3/2}$$

ordre = 3/2 ; molécularité = 1

Réaction de dissociation du N_2O_5 :



$$v = k;$$

Ordre = zéro; Molécularité

I. Les éléments de cinétique chimique

Etude de l'ordre par méthode d'Intégration

Détermination de l'ordre en fonction du temps:
relation entre la concentration du réactif initial et le temps de la réaction

- Cas d'une réaction d'Ordre 1:**

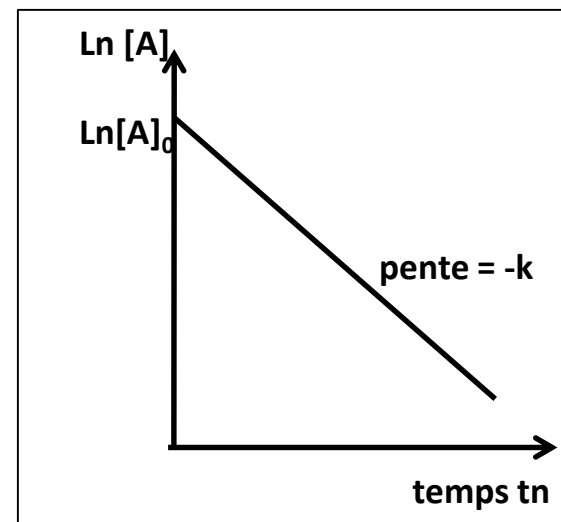
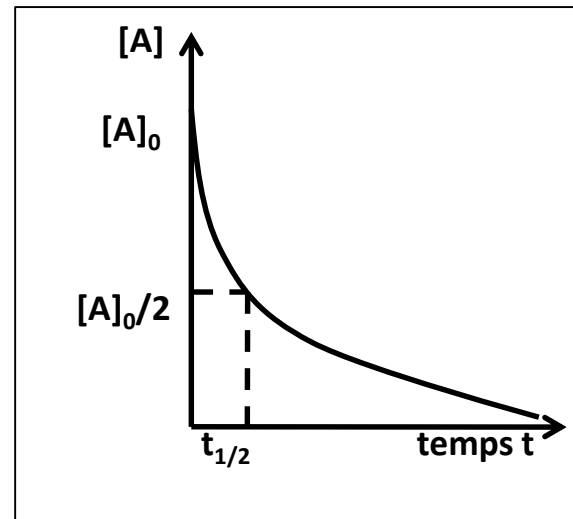
la réaction: $A \rightarrow P$

La vitesse v s'écrit:
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (1)$$

Après réarrangement et intégration,
l'expression (1) donne:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \longrightarrow \quad \ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Relation linéaire entre le Ln de la concentration du réactif initial et le temps de déroulement de la réaction.



I. Les éléments de cinétique chimique

Etude de l'ordre d'une réaction par méthode d'intégration

❑ Cas d'une réaction d'Ordre 2:

la réaction: $A \rightarrow P$

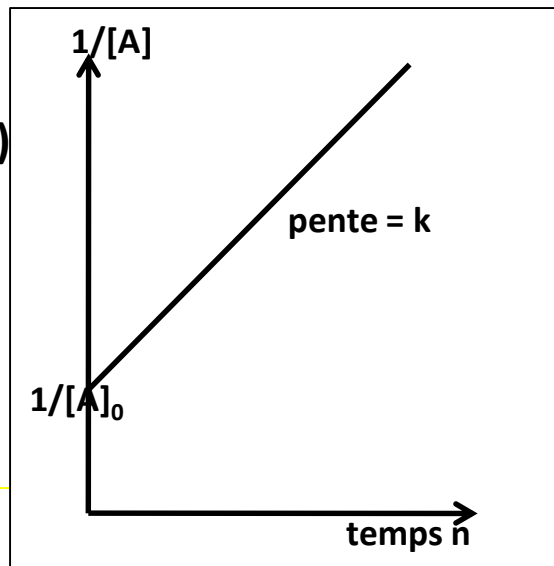
La vitesse v s'écrit: $v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

Après réarrangement et intégration,

l'expression (1) donne: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Relation linéaire entre l'inverse de la concentration du réactif initial et le temps de déroulement de la réaction

(1)



❑ Cas d'une réaction d'Ordre 0:

la réaction: $A \rightarrow P$

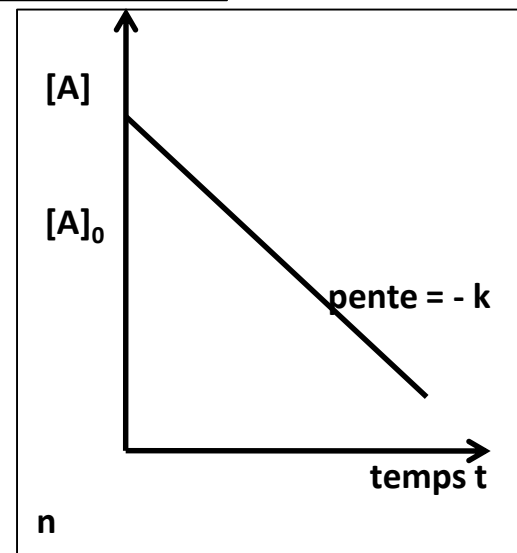
La vitesse v s'écrit: $v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$

Après réarrangement et intégration,

l'expression (1) donne:

$$[A] = - k t + [A]_0$$

(1)



I. Les éléments de cinétique chimique

Etude de l'ordre par méthode différentielle

Soit la réaction: $A \xrightarrow{k} P$

L'expression de l'équation global de la réaction d'ordre n où $n \geq 1$ s'écrit :

$$v = k[A]^n$$

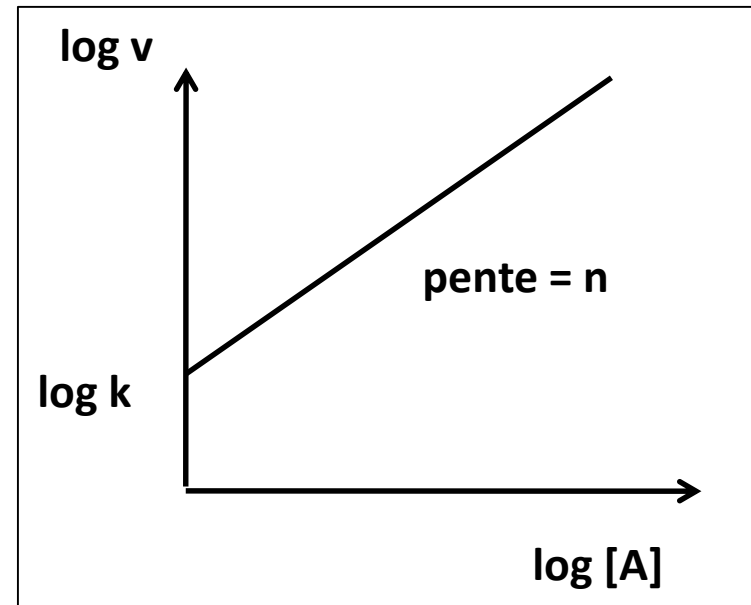
on obtient:

$$\log v = n \log [A] + \log k$$

Ou bien

$$\ln v = n \ln [A] + \ln k$$

Représentation graphique
 $\log v$ en fonction de $\log [A]$



I. Les éléments de cinétique chimique

Etude de l'ordre par méthode des temps de demi-réactions

Le temps de demi réaction est le temps au bout du quel a disparu la moitié du réactif initial

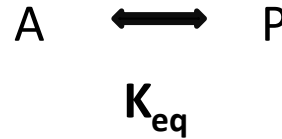
$$\text{à } t = t_{1/2} \quad \text{on a } [A] = [A]_{1/2} = [A]_0 / 2$$

Ordre	Equation de vitesse	$t_{1/2}$	Commentaire
0	$[A] = -k t + [A]_0$	$t_{1/2} = [A]_0 / k$	le temps de demi-réaction évolue de manière proportionnelle avec la concentration initial du réactif
1	$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$	le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale du réactif
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$	$t_{1/2} = 1/k[A]_0$	le temps de demi-réaction évolue de manière inversement proportionnelle avec la concentration initial du réactif.
n où n≠1	$1/[A]^{n-1} = (n-1) k t + 1/[A]_0^{(n-1)}$		

I. Les éléments de cinétique chimique

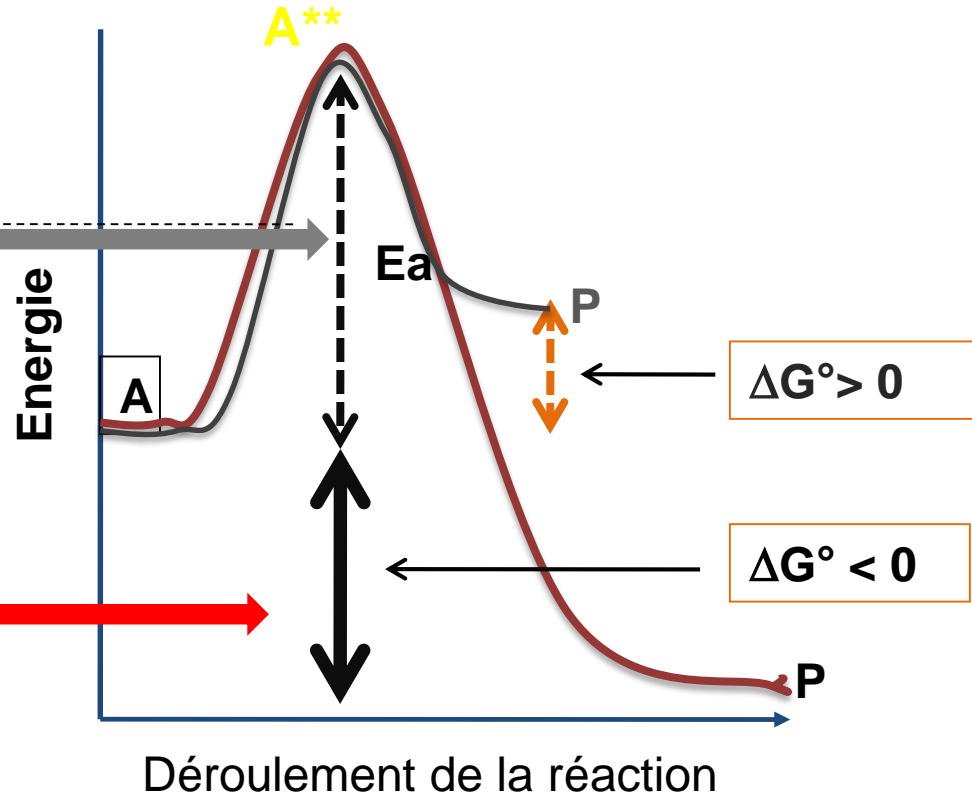
Notions d'ENERGIE LIBRE et ENERGIE D'ACTIVATION

Considérant la réaction:



Energie
d'activation

Variation
d'énergie
libre



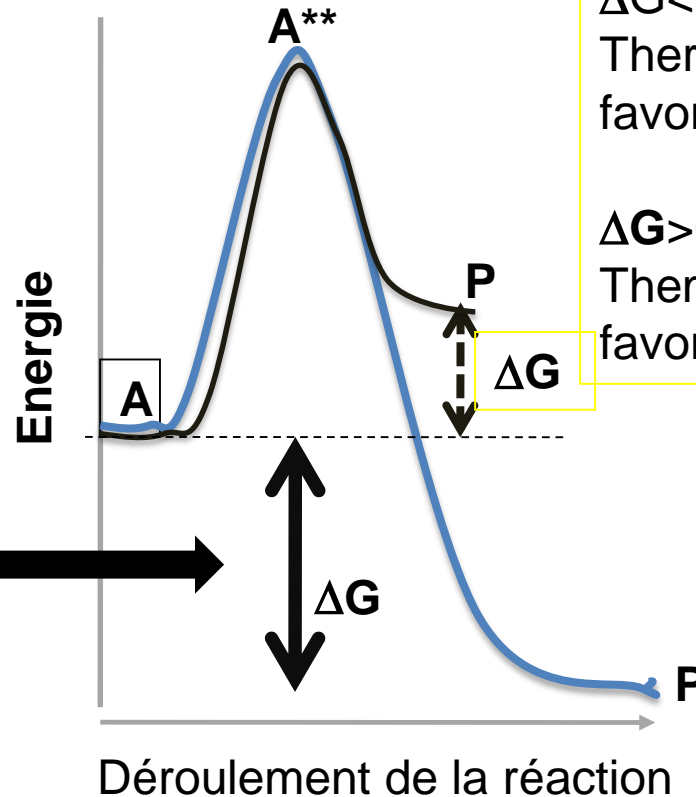
C'est quoi une réaction thermodynamiquement favorable?

Réaction exergonique qui évolue spontanément vers l'équilibre

Considérant la réaction:



K_{eq}



$\Delta G < 0 \rightarrow$ exergonique =
Thermodynamiquement
favorable

$\Delta G > 0 \rightarrow$ endergonique =
Thermodynamiquement non
favorable

I. Les éléments de cinétique chimique

Notions d'énergie libre standard ΔG°

Soit la réaction:



$$K_{eq}$$

Energie libre :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [P]/[A] < 0$$

À l'équilibre

$$\Delta G = 0 \text{ et } K_{eq} = [P]_{eq}/[A]_{eq}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$$

R: constante des gaz parfait

R=8,314j/mol.K e

T: température en kelvin $T = \vartheta^\circ + 273$

Energie libre
standard

I. Les éléments de cinétique chimique

Catalyseur et énergie d'activation

Le catalyseur accélère la vitesse de la réaction en diminuant l'énergie d'activation

Sans catalyseur

$\Delta G^\ddagger_{nc} = E_{a_{nc}}$: Energie d'activation en absence de catalyseur

$\Delta G^\ddagger_c = E_{a_c}$: présence de catalyseur

ΔG^\ddagger_{nc}

ΔG^\ddagger_c

Présence d'un catalyseur

$$\Delta G^\ddagger_c < \Delta G^\ddagger_{nc}$$

Substrat S

Produit P

- ✓ C'est en abaissant l'énergie d'activation (enthalpie libre d'activation) ΔG^\ddagger nécessaire à la réaction que l'enzyme agit.
- ✓ L'énergie libre réactionnelle ΔG reste inchangée en présence du catalyseur

I. Les éléments de cinétique chimique

Energie d'activation: relation d'Arrheinus

Relation entre l'énergie d'activation et la constante de vitesse?

- Relation d'Arrheinus:

$$k = \mathcal{A} \exp^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

ou

$$k = \mathcal{A} e^{-E_a/RT}$$

* \mathcal{A} est une constante

- A température constante:

$$\Delta G^\ddagger \downarrow \Rightarrow k \uparrow \uparrow$$

$$\Delta G^\ddagger_c < \Delta G^\ddagger_{nc} \Rightarrow k_c \gg k_{nc}$$



$$\text{Log } k = \text{Log } \mathcal{A} - E_a/RT$$

$$\log k = \log \mathcal{A} - E_a/2,3RT$$

**Effet de la température:
application de la loi
d'Arrhenius**

