



3

Cinétiques des réactions dans les aliments et modélisation

$$k_X = k_{X_{ref}} \exp \left[\frac{-E_{aX}}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$$

0

0

Vitesse d'une réaction

La vitesse d'une réaction est égale au changement de concentration par unité de temps :

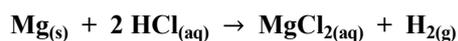
$$V = \frac{dC}{dt}$$

La vitesse d'une réaction chimique V est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif R (V_R), soit par rapport à l'apparition d'un produit P (V_P).

$$V = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

Réactif disparaît ↑ ↑ Produit apparaît

- On fait réagir un morceau de magnésium dans de l'acide chlorhydrique selon l'équation suivante:



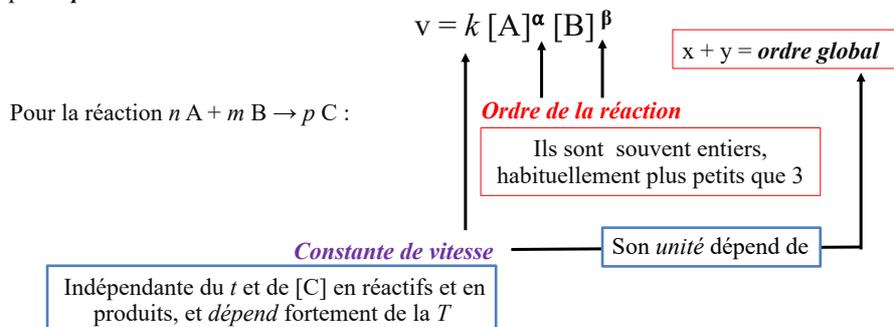
- On peut choisir de mesurer la vitesse de:
 - ✓ Disparition du magnésium
 - ✓ Disparition du HCl
 - ✓ Formation du MgCl₂
 - ✓ Formation du H₂

1

1

Equation de vitesse

On peut exprimer la dépendance de la vitesse d'une réaction, vis-à-vis de la concentration, par l'*équation de vitesse* :



Ordre de la réaction

Pour systèmes à un seul réactif : $n A \rightarrow m B + p C$

$$v = k [A]^{\alpha}$$

2

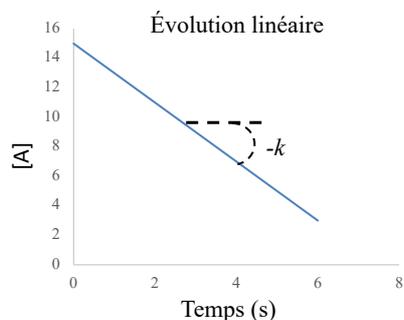
2

✓ Ordre nulle ($\alpha = 0$)

→ $v = k$ (indépendante de la concentration)

→ $-\frac{d[A]}{dt} = k t \Rightarrow [A]^t = [A]^0 - k t$

→ **Unité** : k en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

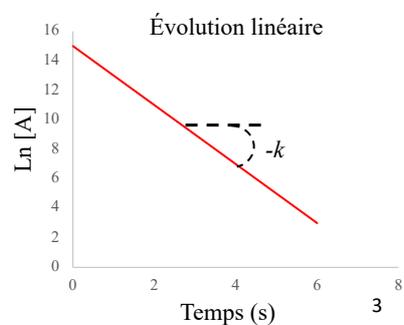


✓ Ordre un ($\alpha = 1$)

→ $v = k [A]^1$ (proportionnelle à la concentration)

→ $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \ln[A]^t = \ln[A]^0 - k t$

→ **Unité** : k en s^{-1}



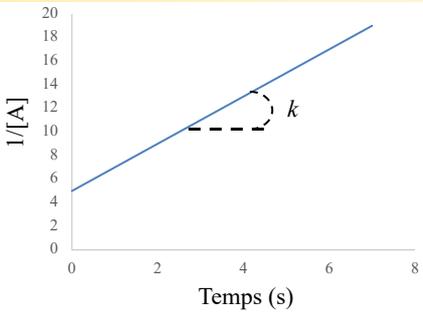
3

✓ **Ordre deux ($\alpha = 2$)**

→ $v = k [A]^2$ (inversement proportionnelle à la concentration)

→ $-\frac{d[A]}{dt} = [A]^2 \Rightarrow \frac{1}{[A]^t} = \frac{1}{[A]^0} + k t$

→ **Unité** : k en $L \text{ mol}^{-1} \cdot s^{-1}$



■ **Comment trouver l'ordre d'une réaction?**

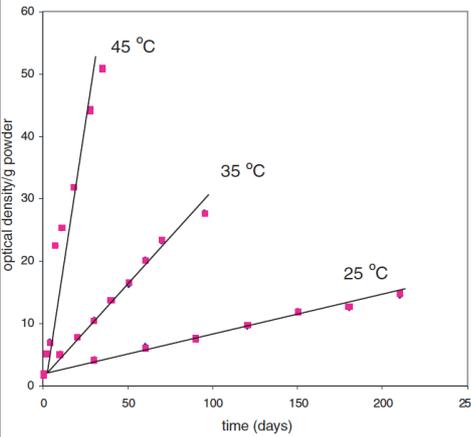
Avec une série de valeurs expérimentales :

- ✓ On trace le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, la réaction est *d'ordre zéro*.
- ✓ Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme népérien de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, la réaction est *d'ordre 1*.
- ✓ Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps. S'il en résulte une droite, la réaction est *d'ordre 2*.

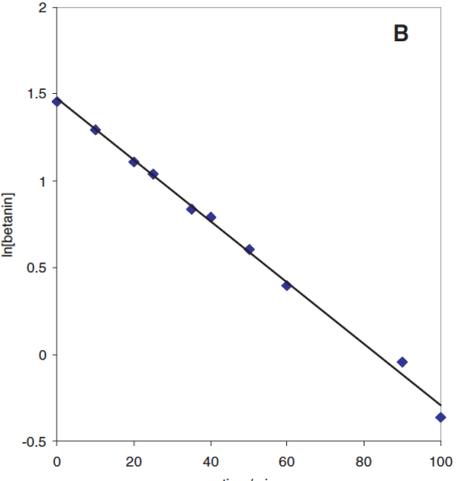
4

4

□ **Exemples de réaction**

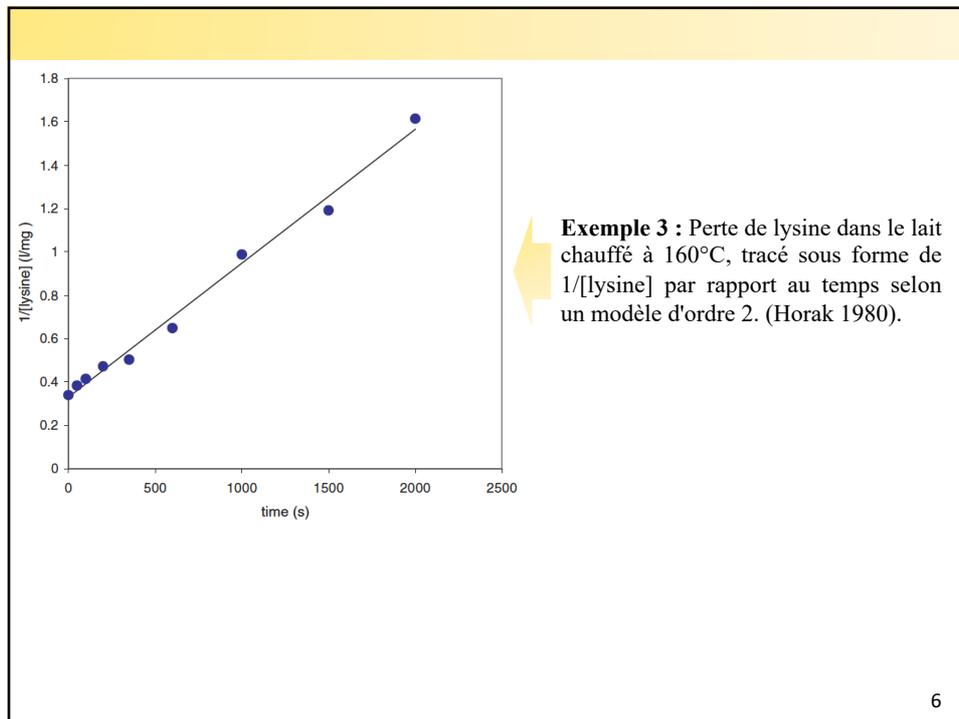


Exemple 1 : Réaction ordre 0 : brunissement non-enzymatique de la poudre de lactosérum (Labuza, 1983).



Exemple 2 : Réaction ordre 1 : dégradation de la bétanine à 75°C. Données transformées en log (Saguy et al. 1978).

5



6

✓ **Théorie des états de transition**

Les réactions dans un *gaz* sont dues à des rencontres isolées entre des molécules individuelles, chose pas possible en *solution* (réactif interagisse en permanence avec les molécules du **solvant**).

« l'effet cage ».

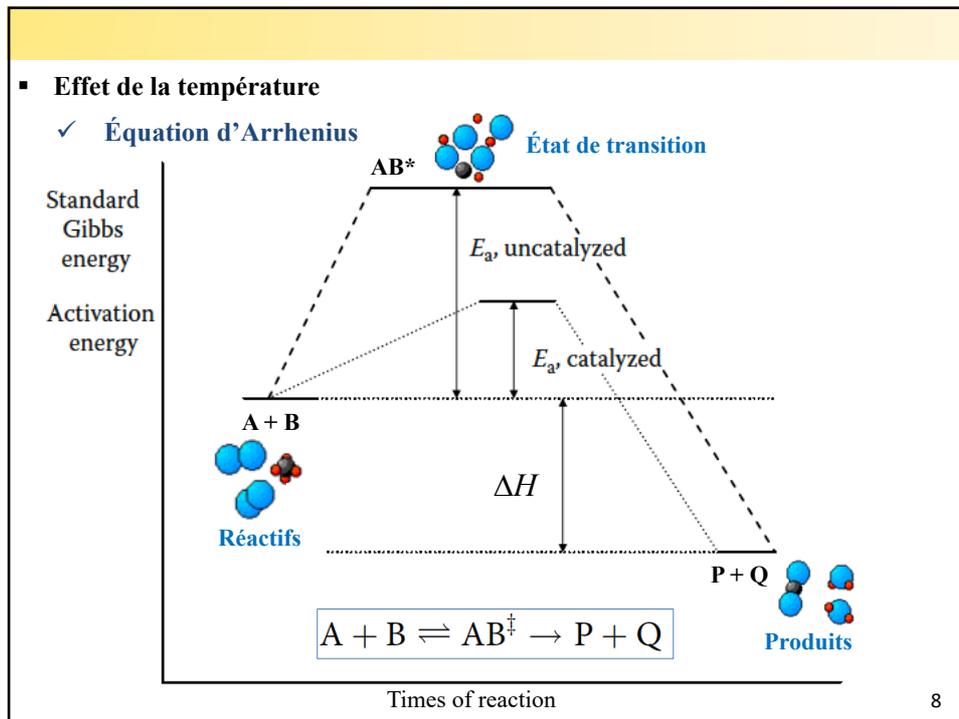
Les rencontres durent plus longtemps en solution (10^{-11} s) qu'en phase (10^{-13} s).

Réactions plus lentes
D'autres réaction peuvent surgir

Diagram illustrating the 'cage effect' in solution. It shows two clusters of solvent molecules (blue spheres) surrounding a pair of radical molecules ($R\cdot R\cdot$). One cluster is labeled 'Cage solvant' and shows the radicals interacting with the solvent. The other cluster shows the radicals as 'Radicaux libres' (free radicals) reacting with a monomer ($RM\cdot R\cdot$).

- Des principes de thermodynamique et de statistique sont utilisés pour prédire le nombre de combinaisons de réactifs présentes dans l'état dit de **transition**.
- Il s'agit d'un type d'état à **haute énergie** ; les molécules sont instables mais activées, dans laquelle elles subissent un changement moléculaire pour produire des **produits**.

7



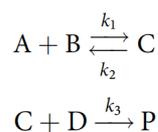
8

- **Arrhenius** a tiré sa fameuse équation de manière empirique sur la base de la théorie des collisions, qui incorpore le **temps** via les vitesses moléculaires et le nombre de **collisions** à haute énergie **orientées favorablement**.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

\rightarrow Énergie d'activation ($J \text{ mol}^{-1}$)
 \rightarrow Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
 \downarrow Facteur dit pré-exponentiel de même dimension que k
 Constante de vitesse (s^{-1})

- La théorie de l'état de transition ou de loi d'Arrhenius \Leftrightarrow réactions élémentaires.
- Pour des réaction complexes (aliments...) $\Leftrightarrow k$ observée (apparente) est en réalité composée de plusieurs k élémentaires

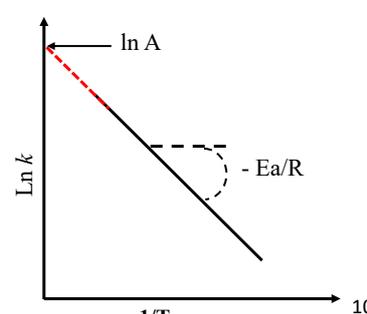


• \Leftrightarrow Pour mécanisme correcte : $\frac{d[P]}{dt} = k_3[C][D]$

9

9

- Si uniquement P est mesurable $\Leftrightarrow k_3$ n'est pas mesurable \Leftrightarrow Car il faut C et D
 - ✓ Si C, D et P sont mesurables \Leftrightarrow Modélisation multiréponse possible
- k apparente est mesurable \Leftrightarrow Constituée réellement de $k_1 + k_2 + k_3$
- En supposant que C est *stable* après le démarrage initial de la réaction : il est possible dans ce cas d'étudier le rapport entre k apparente et k élémentaires.
 - Un état d'équilibre implique que : $d[C]/dt \approx 0$
- L'énergie d'activation est approximativement constante dans un intervalle de température limité, de sorte que, en mesurant la constante de vitesse à différentes températures et en portant en graphique $\ln k$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite répondant à l'équation



The graph shows a plot of $\ln k$ on the y-axis versus $1/T$ on the x-axis. A solid black line represents the linear relationship. The y-intercept is labeled $\ln A$. A dashed line segment is drawn perpendicular to the solid line, with a label $-E_a/R$ indicating the slope of the solid line.

10

- **Re-paramétrage**
 - Il est en fait souhaité d'un point de vue statistique
 - Consiste à introduire une température de référence T_{ref} .
 - La base découle de l'application de l'équation précédente avec à deux températures T_1 et T_2 , en supposant que le facteur A et E_a ne dépendent pas de la température:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$$

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

\rightarrow Soit $T_2 = T_{ref} \rightarrow$

$$\frac{k}{k_{ref}} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

$$k = k_{ref} \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$$

 Température de référence doit être choisie de préférence **au milieu** du régime de température étudié.

11

11

Tableau : Ordre de grandeur des constantes de vitesse des réactions bimoléculaires en solution aqueuse à 25°C.

Conditions	Order of magnitude of k (dm ³ /mol/s)
No diffusion limit and no barrier ^a	10 ¹⁴
Diffusion limit, no activation energy ^b	10 ¹⁰
No diffusion limit:	
activation energy 25 kJ/mol	10 ¹⁰
activation energy 50 kJ/mol	10 ⁵
activation energy 100 kJ/mol	10 ⁻⁴



L'effet très marqué de E_a sur k est évident. Sans la barrière d'activation, les réactions seraient si rapides que les aliments se dégraderaient immédiatement.

12

12

✓ Le modèle de Bigelow

☑ Courbe de survie des microorganismes

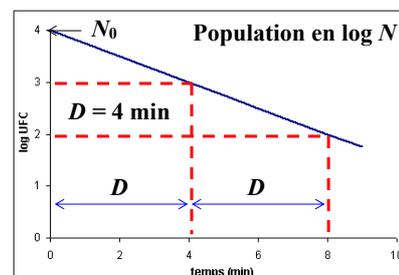
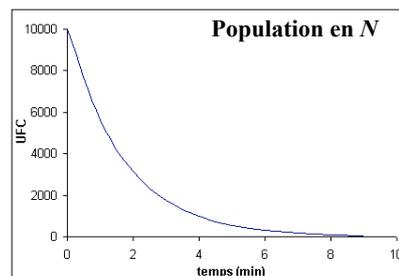
On détermine à différents temps (t) le nombre de micro-organismes survivants ($\log N$) suite à l'exposition à une température létale constante.

La relation $\log N = f(t)$ est appelée *courbe de survie* ou *cinétique de destruction microbienne*.

Cette relation est *linéaire en log*, autrement dit, les micro-organismes exposés à une température létale constante, suivent une loi de destruction d'ordre 1 en fonction du temps.

Le temps nécessaire pour détruire une fraction de la population est donc indépendant de la concentration initiale en micro-organismes.

D est le temps de réduction décimale à température T .
On écrit : D_T



13

13

Conservation par la chaleur

L'inactivation microbienne

Temps de réduction décimale D_T

D_T est le temps permettant de **détruire 90 %** des micro-organismes initiaux. En d'autres termes, c'est le temps nécessaire pour réduire d'un **facteur 10** la concentration en micro-organismes à la température T .

- Forme non-linéaire $N^t = N^0 10^{\left(-\frac{t}{D_T}\right)}$

- Forme linéaire $\log_{10} N^t = \log_{10} N^0 - \frac{t}{D_T}$

t Temps d'exposition des micro organismes à la chaleur

N^0 Nombre de micro-organismes avant traitement thermique, donc à l'instant $t = 0$

N^t Nombre de micro-organismes survivants à l'instant t

Taux de réduction décimale n

Le taux de réduction décimale n (ou nombre de réductions décimales) appelé aussi efficacité pasteurisatrice (E) à la température T est

$$n = \log_{10} \left(\frac{N^0}{N^t} \right) \qquad n = \frac{t}{D_T}$$

Donc la durée d'un traitement est : $t = D_T \times n$

14

14

Conservation par la chaleur

L'inactivation microbienne

Facteur température

Que se passe-t-il lorsque j'augmente la température d'inactivation ?

Population en log N

$\log_{10} D = \log_{10} D_{ref} - \left(\frac{T - T_{ref}}{z} \right)$

z est spécifique de chaque microorganisme (*paramètre de thermorésistance*). En général il varie de 4 à 7°C pour les formes végétatives, environ 10°C pour les spores.

z : Facteur de réduction décimale, ou l'écart de température nécessaire pour réduire d'un facteur de 10 le D_T (réduire de 90%)

D_{ref} : est le temps de réduction décimale à la température de référence T_{ref} .

15

15

 A signaler !!! le modèle d'Arrhenius est très contesté pour décrire l'effet de la température sur l'inactivation des spores microbiennes, car ce modèle a été conçu pour des réactions élémentaires simples, et non pour des phénomènes complexes tels que l'inactivation microbienne.

En terme de qualité d'ajustement les deux modèles sont très proches, et la transition entre Ea/k_{ref} et z/D_{ref} est bien connue :

$$D_{ref} = \frac{\ln(10)}{60 k_{ref}}$$

$$z = \frac{\ln(10) R T_{min} T_{max}}{E_a}$$

T_{min} et T_{max} sont respectivement la température minimale et maximale de la gamme de température de traitement utilisée.

16

16