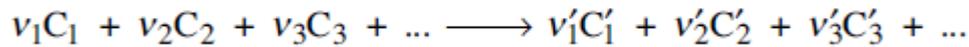


## II.1. Cinétique chimique

### II.1.1. La réaction chimique

Soit la réaction chimique suivante en phase homogène :



Où  $C$  et  $v$  représentent respectivement le composé et le coefficient stœchiométrique.

Les composés  $C_i$  et  $C'_i$  sont respectivement appelés les réactifs (ou réactants) et les produits.

### II.1.2. Degré d'avancement

Au cours de cette transformation, le nombre de moles des différents constituants ne peuvent varier indépendamment. Nécessairement, nous avons :

$$\frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = -\frac{dn_1}{v_1} = -\frac{dn_2}{v_2} = \dots = d\xi \quad (I)$$

Où  $\xi$  est le degré d'avancement de la réaction et où les  $dn$  représentent les variations du nombre de moles du constituant considéré.

### II.1.3. Vitesse de réaction

La définition officielle de la vitesse de réaction fait intervenir la variation au cours du temps du degré d'avancement  $x$  de celle-ci.

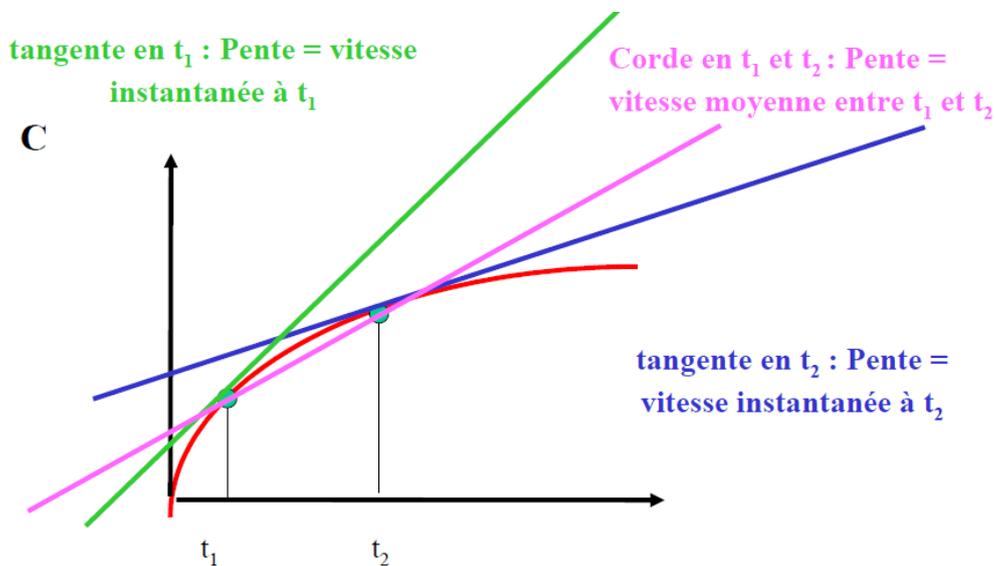
$$v = dx / dt$$

$$n = n_0 + n_i \times dx = n_i dx \quad dx = (1/n_i) dn$$

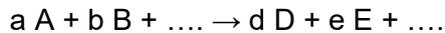
$$v = dx / dt = (1/n_i) dn / dt$$

Cette définition rigoureuse est toutefois peu pratique et nous allons donc utiliser une définition plus simple pour ce qui nous intéresse ici.

On définit la vitesse de la réaction comme la dérivée (ou la tangente) des courbes de variation des concentrations en fonction du temps.



#### II.1.4. Ordre d'une réaction - Equation de vitesse



La vitesse de ce processus est proportionnelle à la fréquence à laquelle les molécules réactives entrent en collision et qui est représentée par les produits des concentrations des réactifs ; Expérimentalement on trouve que pour la plupart des réactions la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

Cette écriture est appelée équation de vitesse de la réaction avec :

$k$  est une constante de proportionnalité et est identifiée comme constante de vitesse (c'est une constante pour les paramètres thermodynamiques : température, pression, concentrations initiales déterminées). Sa dimension est dépendante de la loi de vitesse.

$\alpha$  = ordre partiel par rapport à A

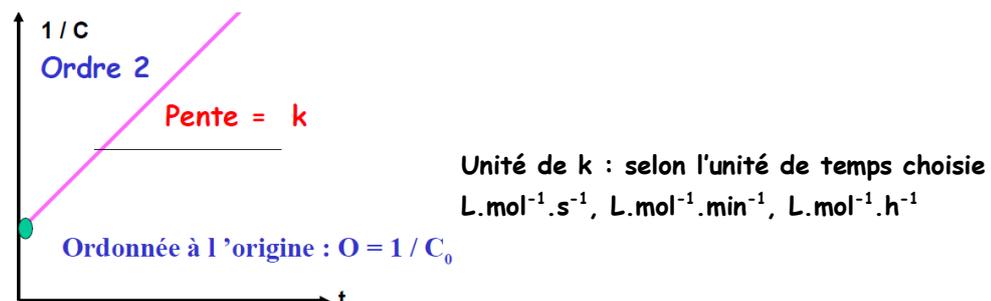
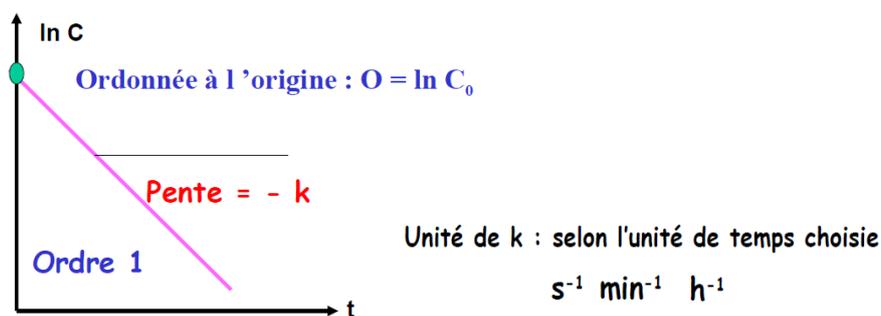
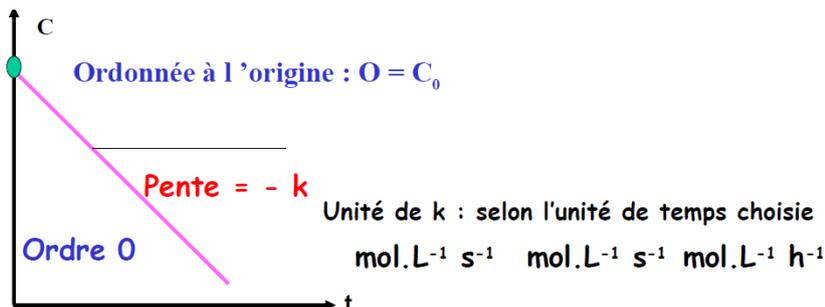
$\beta$  = ordre partiel par rapport à B

$\alpha + \beta + \dots$  = ordre global de la réaction.

Les ordres partiels de réaction ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ...) ne sont pas égaux aux coefficients stœchiométriques des réactifs et des produits. L'étude expérimentale des différentes courbes  $v = f([A])$ , ... permet de déterminer les ordres partiels de la réaction.

Temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) : C'est le temps pour lequel la concentration du réactif a été divisée par deux.

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$C = -k t + C_0$	$\ln C - \ln C_0 = -k t$	$1/C - 1/C_0 = k t$
$k = (C_0 - C) / t$	$k = \ln(C_0 / C) / t$	$k = \{1/C - 1/C_0\} / t$
$t = (C_0 - C) / k$	$t_{1/2} = \ln(C_0 / C) / k$	$t = \{1/C - 1/C_0\} / k$
$t_{1/2} = (C_0 - C_0/2) / k$	$t = \ln(C_0 / (C_0/2)) / k$	$t_{1/2} = \{1/(C_0/2) - 1/C_0\} / k$
$t_{1/2} = C_0 / (2 k)$	$t_{1/2} = \ln 2 / k$	$t_{1/2} = 1 / \{k C_0\}$



### II.1.5. Facteurs influençant la vitesse des réactions

Les concentrations des réactifs influencent fortement la vitesse : plus les concentrations sont élevées et plus la vitesse est grande.

La température est aussi un facteur important, en général une augmentation de T augmente la vitesse de réaction. D'après la loi empirique d'Arrhenius, la température influence la constante de vitesse selon :

Variation de k avec la température

$$k = A \exp(-E_a / RT) \text{ ou } \ln k = \ln A - (E_a / RT)$$

A = facteur de fréquence de la réaction

$E_a$  = Energie d'activation de la réaction ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

R = Cte des gaz parfait ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T = température absolue en Kelvins

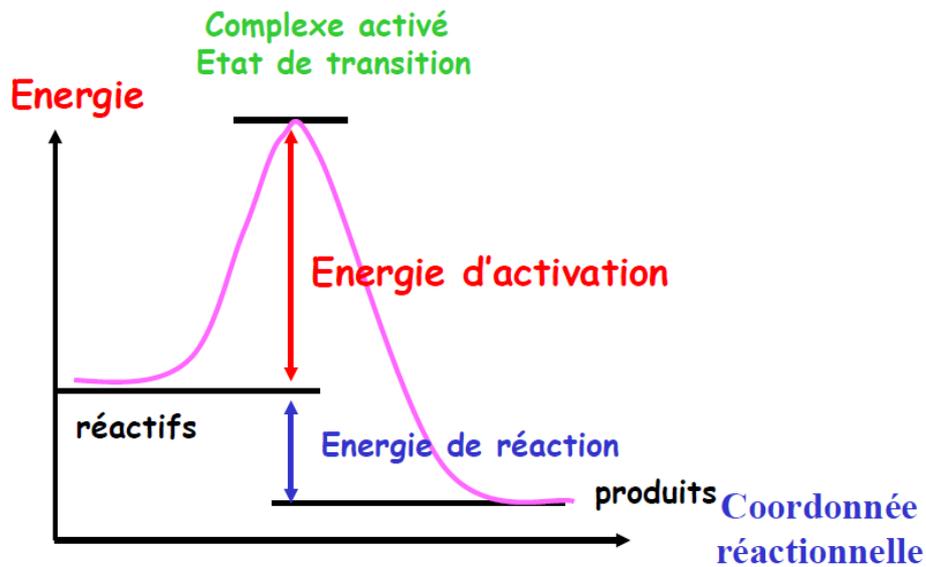
Dans la plupart des cas la vitesse double approximativement pour une augmentation de la température de 10 K. Dans cette théorie, on considère que la réaction chimique résulte de la collision entre les molécules possédant une certaine énergie minimale appelée l'énergie d'activation  $E_a$ .

### II.1.6. Mécanismes réactionnels

Les réactions chimiques ne se font que rarement en une seule étape. L'étude cinétique des réactions permet souvent de déterminer ce mécanisme. L'enchaînement de plusieurs étapes successives conduisant des réactifs aux produits est appelé le mécanisme réactionnel.

### II.1.7. Profil énergétique des réactions

Retenons simplement que pour passer des réactifs aux produits, on passe souvent par un état particulier appelé Etat de Transition (ou aussi complexe activé) d'énergie plus élevée que celle des produits ou des réactifs. On passe donc par un sommet énergétique. C'est la hauteur de ce sommet qui va fixer la vitesse à laquelle s'effectuera la réaction. Cela correspond à l'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius. Une énergie d'activation élevée correspond à une réaction lente. Une énergie d'activation faible correspond à une réaction rapide.



Les réactions chimiques dans les cellules sont faites par des enzymes. Les mesures cinétiques sont parmi les outils les plus puissants pour élucider les mécanismes enzymatiques. C'est donc un des aspects les plus importants de l'enzymologie ; ces mesures nous informent sur la spécificité de la réaction enzymatique et sur les caractéristiques physiques de l'enzyme. En pratique, ces mesures sont essentielles en biochimie clinique, puisqu'elles permettent de détecter des anomalies pathologiques.