

Cinétique réactionnelle et équilibres chimiques

Introduction :

La réaction enzymatique reprend des éléments de la cinétique chimique. En fait, la cinétique chimique se propose de déterminer, pour une réaction donnée, la vitesse de disparition des réactifs ou la vitesse d'apparition des produits. Donc, elle mesure les variations de concentrations (quantités) des réactifs ou des produits en fonction du temps.

1. Vitesse d'une réaction :

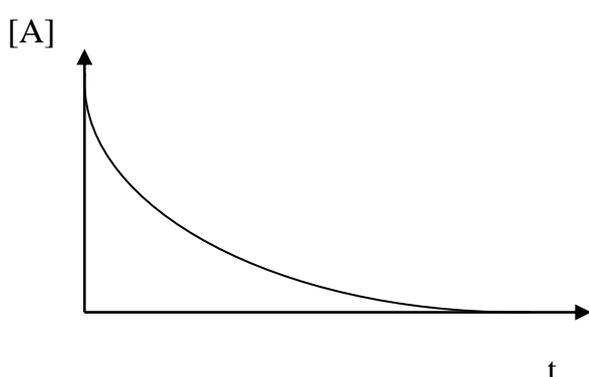
1. 1. Définition :

La vitesse d'une réaction est la vitesse d'apparition ou de la disparition d'une espèce moléculaire caractéristique de la réaction. C'est la variation de la quantité de réactifs ou de produits en fonction du temps. Elle dépend essentiellement de 3 facteurs :

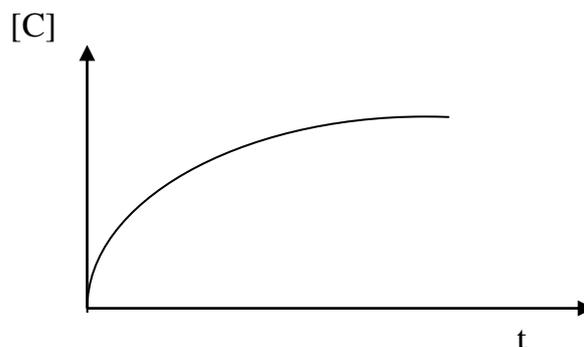
- La concentration des réactifs.
- La température.
- L'utilisation des catalyseurs.

1. 2. Représentation graphique :

En supposant la réaction simple suivante : $A + B \longrightarrow C$



Disparition de A : $[A] = f(t)$



Formation de C : $[C] = g(t)$

1. 3. Expression mathématique de la vitesse :

Soit la réaction suivante :



Théoriquement :

Au cours de cette réaction la concentration de A varie. Donc, dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1$, il disparaît $\Delta[A] = [A]_2 - [A]_1$ du réactif A.

La vitesse moyenne de la disparition de A peut être définie comme suit :

$$v_m = -\Delta[A] / \Delta t$$

La vitesse instantanée (à l'instant t) est représentée par la dérivée de la fonction : $[A] = f(t)$ à l'instant t ou la limite de v_m quand Δt tend vers 0. Donc :

$$v_A = -d[A] / dt$$

Une relation identique peut être établie pour le réactif B et le produit C à l'instant t :

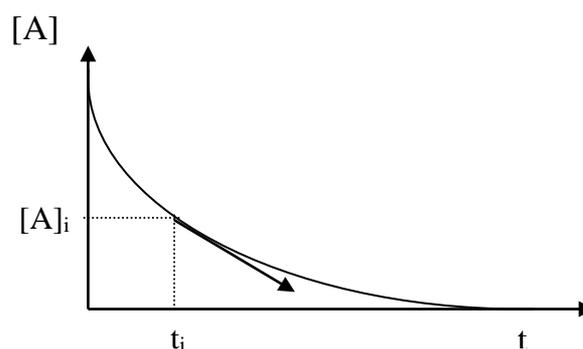
$$v_B = -d[B] / dt \quad \text{et} \quad v_C = d[C] / dt$$

Il faut noter que les vitesses instantanées v_A , v_B et v_C sont égales ; on peut écrire :

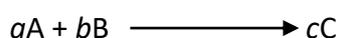
$$v = -d[A] / dt = -d[B] / dt = d[C] / dt$$

Graphiquement :

La vitesse instantanée est représentée par la valeur absolue de la pente de la tangente à l'instant t_i considéré.



Dans le cas où les coefficients stœchiométriques sont différents de 1, la réaction s'écrit :



Ceci signifie que a moles de A et b moles de B disparaissent dans le même temps où apparaît c moles de C. Ces coefficients sont introduits dans la formule de la vitesse :

$$v = -d[A] / a dt = -d[B] / b dt = d[C] / c dt$$

Ainsi, la vitesse v a la même valeur quel que soit le constituant considéré (réactif ou produit).

Expérimentalement :

La vitesse peut être exprimée par la formule suivante :

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

Où : k représente la constante de vitesse de la réaction.

α et β représentent les ordres partiels par rapport à A et B respectivement.

$(\alpha + \beta)$ est l'ordre global de la réaction.

1. 4. Unité de la vitesse :

La vitesse s'exprime en mole.litre⁻¹.seconde⁻¹ (mol. l⁻¹. S⁻¹).

1. 5. Mesure expérimentale des vitesses d'une réaction :

En général, les variables sont : la concentration d'un constituant, la température et le temps. Par conséquent, il est nécessaire de fixer le maximum de paramètres pour effectuer une mesure de la vitesse.

Pour suivre la concentration d'un réactif ou d'un produit on distingue :

La méthode chimique :

Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage. Il faut avoir un moyen de bloquer la réaction à l'instant précis t_n (le temps de réaliser le dosage).

La méthode physique :

La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique, l'absorbance en optique, la pression en mécanique, la conductance en électricité.... Ces méthodes offrent l'avantage de faire des mesures en continu sans perturber en général le milieu réactionnel.

Les grandeurs physiques qui peuvent être mesurés sont :

- ✓ La pression en cas des systèmes gazeux (méthode nanométrique) ;
- ✓ La quantité de chaleur (méthode calorimétrique) ;
- ✓ Le poids (méthode gravimétrique) ;
- ✓ Conductivité et potentiel électrique (méthode électrique) ;
- ✓ pH (méthode électrique) ;
- ✓ Pouvoir rotatoire (méthode polarimétrique) ;
- ✓ Absorbance (méthode spectrophotométrique).

2. Molécularité d'une réaction chimique :

Le nombre de molécules (ou particules) qui interviennent au cours d'une réaction est appelé molécularité.

3. Notion de réversibilité :

En cinétique chimique, on dénomme habituellement : une réaction réversible et une autre irréversible.

Si on considère la réaction suivante : $A + B \rightleftharpoons C$

3. 1. Réaction réversible :

C'est une réaction qui tend vers un équilibre. C'est-à-dire que la réaction s'effectue dans les 2 sens ($A + B \longrightarrow C$ et $C \longrightarrow A + B$).

3. 2. Réaction irréversible :

C'est une réaction totale. Dans ce cas, quelle que soit les concentrations des produits formés, on peut négliger la vitesse de la réaction reverse ($C \longrightarrow A + B$).

4. Réactions élémentaires :

On parle de réaction élémentaire lorsqu'une réaction résulte du choc entre les molécules de ses réactifs (généralement 1 ou 2). Dans ce cas, la vitesse est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs.

4. 1. Réactions monomoléculaires :

• Réactions monomoléculaires totales : $A \xrightarrow{k_1} P$

• Réactions monomoléculaires tendant vers un équilibre : $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$

4. 2. Réactions bimoléculaires :

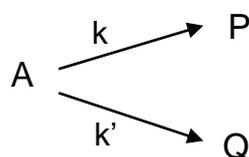
• Réactions bimoléculaires totales : $A + B \xrightarrow{k} P$

5. Réactions complexes :

La majorité des réactions résultent d'une succession de réactions élémentaires. Elles sont dites complexes. Pour se produire, la réaction complexe ne nécessite pas de choc entre les molécules des réactifs. Elle se déroule en plusieurs étapes et c'est l'étape la plus lente qui impose sa vitesse (vitesse déterminante de la réaction).

5. 1. Réactions monomoléculaires totales simultanées (parallèles) :

Soit la réaction :



Le réactif A, dans ce type de réaction, se transforme simultanément en deux produits différents (P et Q) selon deux réactions monomoléculaires totales ayant les constantes de vitesse k et k' respectivement.

5. 2. Réactions monomoléculaires successives :

Soit la réaction :



6. Ordre des réactions :

6. 1. Définition :

La vitesse d'une réaction est fonction des concentrations de ses réactifs. Pour cela, la notion d'ordre de réaction a été introduite pour décrire les variations de la vitesse (les vitesses) en fonction de ces concentrations. Autrement dit, la détermination de l'ordre d'une réaction c'est la définition, *par un nombre*, de la manière dont chaque substance réagissante affecte la vitesse.

L'ordre partiel est défini par rapport à un réactif (les autres réactifs étant maintenus constants). Il est, souvent, égal au coefficient stœchiométrique du réactif considéré.

6. 2. Détermination de l'ordre d'une réaction :

La valeur de l'ordre est établie, expérimentalement, à partir d'une série de détermination de la vitesse par deux méthodes :

1. La 1^{ère} consiste à étudier la vitesse en fonction des concentrations afin de déterminer l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.
2. La 2^e consiste à réaliser l'étude au cours du temps, ce qui permet de déterminer l'ordre global de la réaction par rapport à tous les réactifs.

En effet, l'ordre d'une réaction se déduit des courbes expérimentales $[\text{Réactif}] = f(t)$.

Si on considère la réaction suivante : $aA + bB \xrightarrow{k} cC + dD$

$$v = -d[A] / a dt = -d[B] / b dt = d[C] / c dt = d[D] / d dt$$

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

Où α et β sont les ordres partiels par rapport à A et B respectivement
($\alpha + \beta$) est l'ordre globale de la réaction.

6. 3. Étude de l'ordre en fonction des concentrations et du temps :

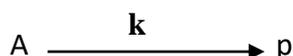
Dans ce cours, on se limitera aux réactions d'ordres entiers, donc aux réactions d'ordre zéro, un et deux.

6. 3. 1. Réactions d'ordre zéro « 0 » :

Dans cette réaction, la vitesse est constante au fur et à mesure de la consommation du réactif.

Elle est indépendante de la concentration des réactifs dont la quantité transformée est proportionnelle à la durée de la réaction. L'observation d'un ordre nul suggère que l'on n'a pas choisi le substrat authentique.

Si on considère la réaction :



On aura : $v = k [A]^0$ donc $v = k$

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

Donc $-d[A] / dt = k \implies d[A] = -k dt$

$\implies \int d[A] = \int -k dt$

$\implies [A] - [A]_0 = -k t$

D'où l'équation :

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

L'unité de k :

La constante de la vitesse **k** est exprimée en mole/litre/second ($\text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1}$).

Temps de demi-réaction :

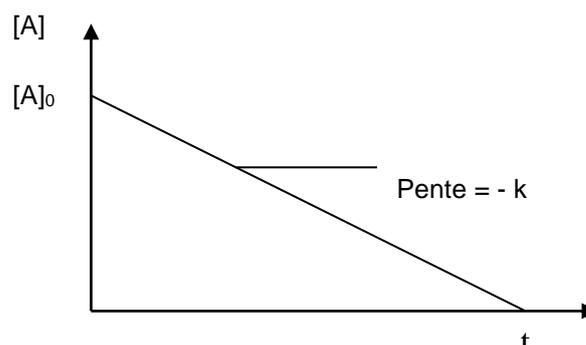
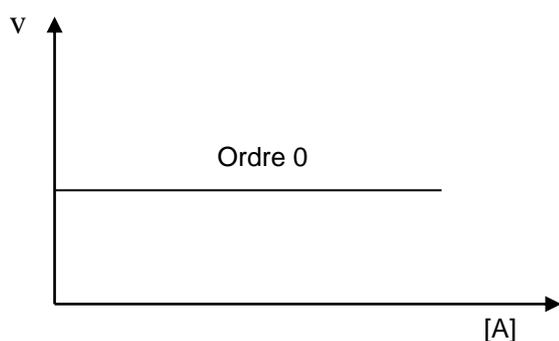
Le temps de demi-réaction ou la période ($t_{0.5}$ ou $t_{1/2}$) est le temps qui correspond à la transformation de la moitié du réactif ($[A]_0/2$).

Au cours d'une réaction d'ordre nul, le $t_{1/2}$ est égal à :

$$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$$

Graphiquement :

La représentation de la vitesse en fonction de la concentration du réactif A est une droite parallèle à l'axe des abscisses alors que celle de la fonction $[A] = f(t)$ est une droite de pente négative égale à la constante de vitesse ($-k$).



Exemples de réactions d'ordre 0 :

Il s'agit de certains cas où :

- ✓ Le réactif est fortement absorbé sur une surface.
- ✓ Le réactif est gazeux.
- ✓ La concentration du réactif est en excès ($[A] \approx \text{constante}$).
- ✓ Le réactif est peu réagissant.

6. 3. 2. Réactions du premier ordre :

Une telle réaction correspond généralement à la transformation d'un seul réactif en produit (transformation d'une molécule en une autre molécule). Dans ce cas, la vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif $[A]$.

Si on considère la réaction : $A \xrightarrow{k} P$

On a : $v = -d[A] / dt$ et $v = k [A]^1$

$$\text{Donc : } -d[A] / dt = k (A) \implies d[A] / [A] = -k dt$$

$$\implies \int d[A] / [A] = \int -k dt$$

$$\implies \ln[A] = -k t$$

$$\implies \ln [A] - \ln[A]_0 = -k t$$

$$\implies \ln[A] / [A]_0 = -k t \dots\dots\dots(6)$$

L'équation (6) peut s'exprimer sous forme exponentielle :

$[A] = [A]_0 e^{-k t}$

L'unité de k :

La constante de vitesse k est exprimée en second^{-1} (S^{-1}).

Le temps de demi-réaction :

$$\text{à } t_{1/2}, [A] = [A]_0 / 2$$

En remplaçant $[A]$ par sa valeur dans l'équation (6) : on obtient :

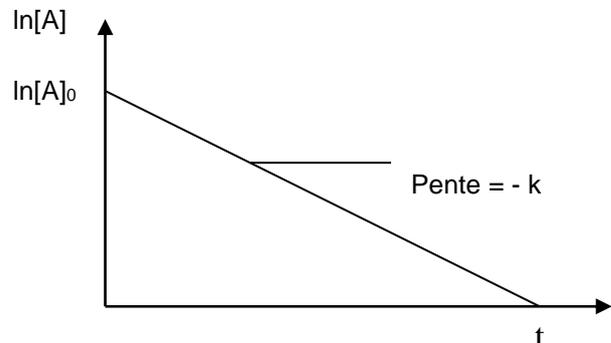
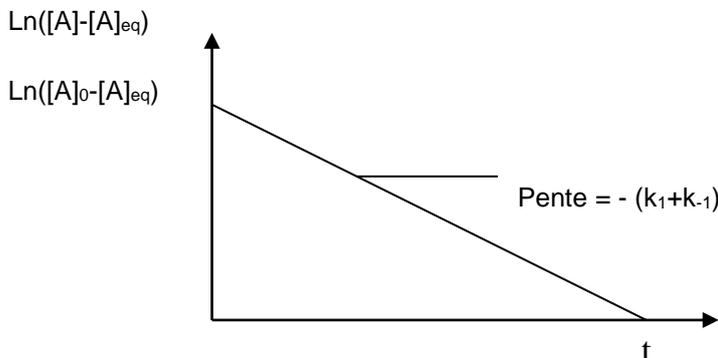
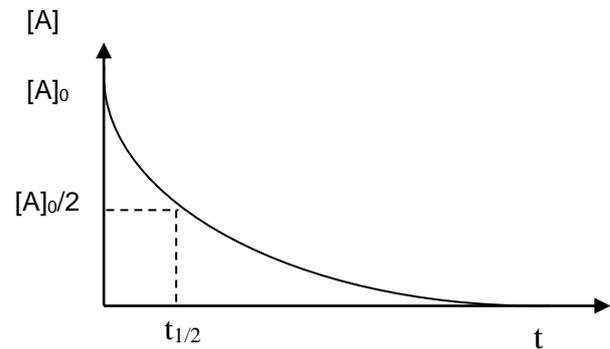
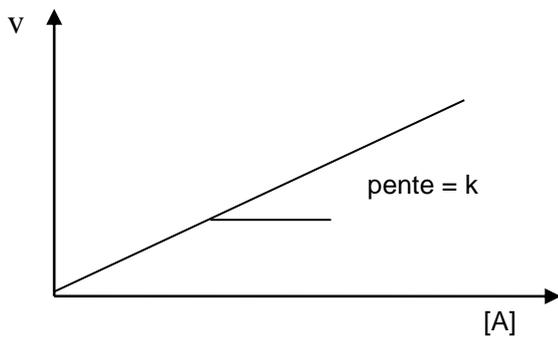
$$\ln([A]_0/2/[A]_0) = -k t_{1/2} \implies \ln(1/2) = -k t_{1/2}$$

$$\implies -\ln 2 = -k t_{1/2}$$

$$\implies t_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{d'où} \quad \boxed{t_{1/2} = 0.69 / k}$$

Graphiquement :

La représentation de la vitesse en fonction de la concentration du réactif est une droite qui passe par l'origine. Le graphe représentatif de $\ln[A] = f(t)$ est une droite de pente négative ($-k$) et d'ordonnée à l'origine ($\ln[A]_0$).



Si la réaction est d'ordre 1 et tend vers un équilibre, la représentation graphique sera en portant $\ln|[A] - [A]_{eq}|$ en fonction du temps (fonction linéaire).

Exemples de réactions d'ordre 1 :

- La dénaturation thermique des enzymes.
- Racémisation des acides aminés (dextrogyre et lévogyre).
- Réactions d'hydrolyse.
- La décroissance de la radioactivité.

6. 3. 3. Réactions du second ordre :

C'est une réaction où deux substrats réagissent l'un avec l'autre pour donner un ou plusieurs produits. Ainsi, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de chaque substrat.

Si on considère la réaction : $A + B \xrightarrow{k} P$

Si la réaction est totale, elle se comporte comme une réaction bimoléculaire totale. Donc, la vitesse est exprimée par :

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

$$v = k [A]^1 [B]^1 = k [A_0 - P] [B_0 - P]$$

Il existe deux cas:

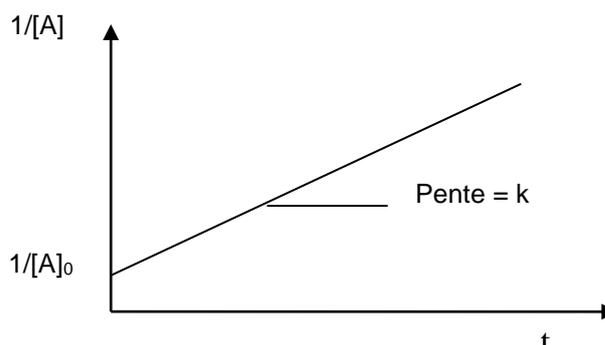
1^{er} cas : $[A]_0 = [B]_0$

La vitesse déterminée expérimentalement est alors : $v = k [A]^2$

Donc :

$$1/[A] = k t + 1/[A]_0$$

La représentation de $(1/[A])$ en fonction du temps est linéaire de pente positive (k).



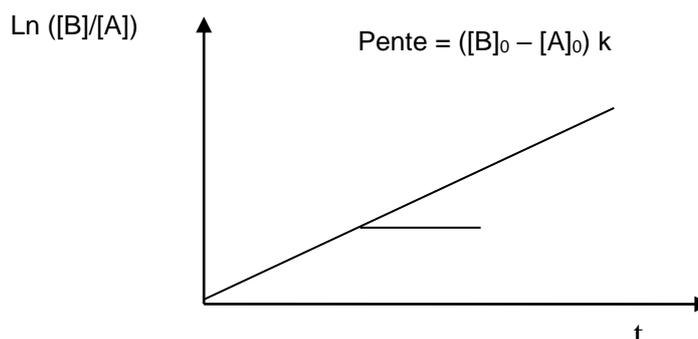
2^e cas : $[A]_0 \neq [B]_0$

La vitesse s'exprime par : $v = k [A] [B]$

On aura, après intégration, la formule suivante :

$$\ln([A]_0[B] / [B]_0[A]) = ([B]_0 - [A]_0) k t$$

Dans ce cas, la représentation de $\ln([B]/[A])$ en fonction du temps est une droite de pente égale à $k ([B]_0 - [A]_0)$.



L'unité de k :

Dans une réaction du 2^e ordre la constante de vitesse k s'exprime en $\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre} \cdot \text{second}^{-1}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le temps de demi-réaction :

Si $[A]_0 = [B]_0$ à $t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$ soit $1/[A] = 2/[A]_0$

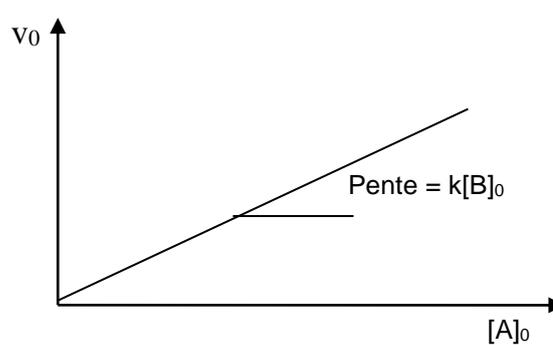
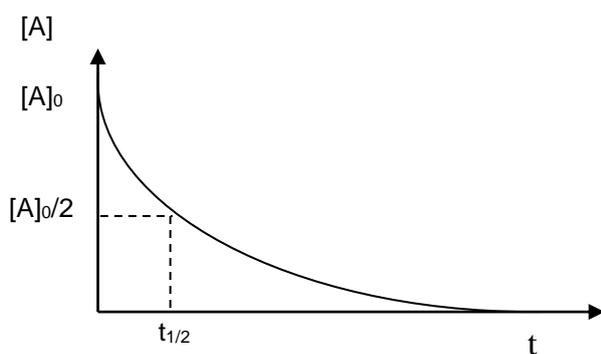
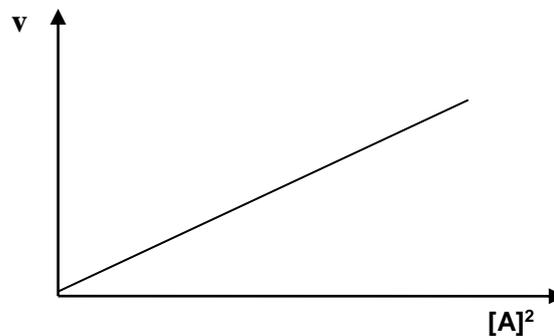
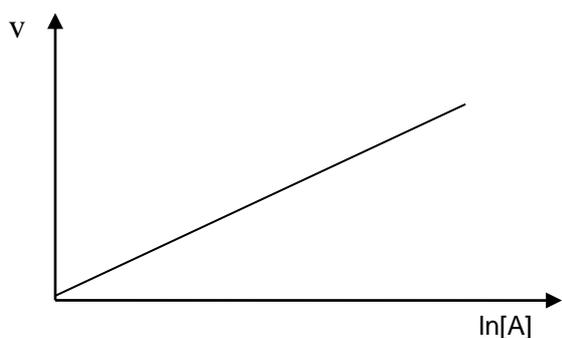
Donc : $1/[A]_0 = k t_{1/2}$ d'où

$$t_{1/2} = 1/k [A]_0$$

On constate que, dans une réaction du 2^e ordre, le $t_{1/2}$ dépend de la concentration initiale des réactifs.

Graphiquement :

La représentation de la vitesse initiale (v_0) en fonction du carré de la concentration du réactif A ($[A]^2$) (ou en fonction de $\ln[A]$) est une droite qui passe par l'origine.

Exemples de réactions d'ordre 2 :

- Réactions d'estérification (méthanol + acide acétique).
- Réactions de dimérisation.