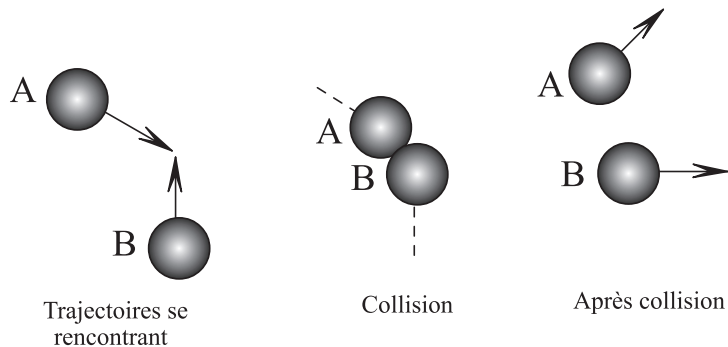


# Chapitre 1. Éléments de cinétique chimique

Les principes qui gouvernent les mécanismes enzymatiques sont souvent le reflet du comportement des molécules participant à une réaction chimique. Ce chapitre décrit brièvement les éléments nécessaires à l'étude des réactions chimiques. L'équation de la vitesse, l'ordre et la réversibilité d'une réaction sont, par exemple, des notions indispensables pour aborder l'enzymologie.

## 1. Molécularité

Toutes les molécules chimiques possèdent une couche électronique externe dont la forme, appelée aussi orbitale, est définie par le déplacement des électrons. Comme chaque électron est porteur d'une charge négative, il en résulte que la couche externe est négative. Ces charges sont à l'origine de la dispersion des molécules qui se repoussent entre elles.



**Figure 1.1.** Collision de molécules sans transformation chimique

Une réaction chimique ne peut se produire que si l'une des molécules possède suffisamment d'énergie pour n'être pas affectée par cette force de répulsion. Plusieurs cas peuvent se produire :

- la molécule vient en collision avec une autre. Un échange énergétique s'effectue grâce à un rebond des électrons périphériques de chaque molécule. De cette collision découlent, pour chaque molécule, une nouvelle vitesse et une nouvelle direction comme peut l'illustrer le mouvement pris par deux boules de billard

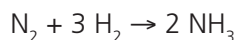
après s'être rencontrées (figure 1.1). Il est à noter qu'aucune transformation chimique n'a lieu lors de la collision.

- lorsque l'une des molécules entrant en collision possède une énergie supérieure à celle du cas précédent, le lien chimique unissant deux atomes peut être étiré et brisé. Une autre possibilité est la combinaison des deux molécules avec la mise en place d'un nouveau lien. Ces événements constituent une réaction chimique.

Des forces d'attraction se mêlent à la répulsion universelle et apparaissent lorsque les molécules portent des charges. Ainsi les espèces cationiques et anioniques en s'attirant et en se combinant peuvent engager une réaction chimique. À titre d'exemple, un chlorure d'alkyle, en solution dans l'acétone, réagit avec de l'iodure de sodium en donnant un précipité de chlorure de sodium<sup>1</sup>.

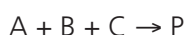
En considérant la réaction suivante où deux molécules A et B se combinent pour former un produit C :  $A + B \rightarrow C$ , la loi d'action des masses stipule que la vitesse de transformation de A en C dépend de la concentration de A. Il en est de même si B est considéré à la place de A : la vitesse de transformation de B en C dépend de la concentration de B. Ainsi, si la concentration de A (ou de B) est doublée, le nombre de collisions entre A et B est double, la vitesse de transformation s'accroît.

La stoechiométrie d'une réaction est le rapport du nombre de molécules réagissantes, dans l'exemple de la formation d'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène :



La stoechiométrie indique qu'une molécule d'azote se combine à 3 molécules d'hydrogène pour donner 2 molécules d'ammoniac. La stoechiométrie permet ainsi de respecter la loi de conservation des atomes.

La molécularité d'une réaction est le nombre de molécules de réactant impliquées dans une étape élémentaire. Une réaction peut être unimoléculaire, bimoléculaire ou trimoléculaire. Les réactions de molécularité supérieure sont très rares. Les réactions unimoléculaires incluent l'isomérisation des molécules :  $A \rightarrow B$  et la décomposition :  $A \rightarrow B + C$ . Les réactions bimoléculaires sont par exemple des associations :  $A + B \rightarrow AB$ ,  $2A \rightarrow A_2$ , des échanges :  $A + B \rightarrow C + D$ ,  $2A \rightarrow C + D$ . Enfin les réactions trimoléculaires (ou termoléculaires) peuvent correspondre à la situation suivante :



## 2. Constante de vitesse

La connaissance de la vitesse des réactions chimiques est d'un grand intérêt sur le plan pratique : elle permet de déterminer avec précision le degré d'avancement,

---

1. En s'attirant les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  parviennent à s'assembler pour former un réseau cristallin.

la durée et le rendement d'une réaction. Très souvent la vitesse de réaction permet aussi d'obtenir des informations sur le mécanisme cinétique.

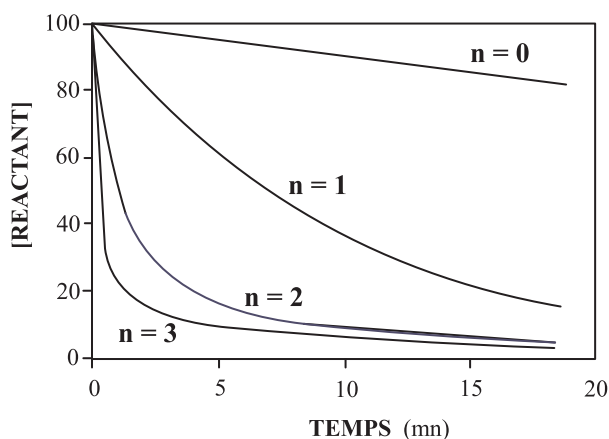
La vitesse d'une réaction est définie par une variation de concentration en molécules de réactant ou de produit par unité de temps. Dans l'exemple de la réaction :  $A + 3B \rightarrow 2C$ , la vitesse peut être exprimée par rapport à la disparition de l'un des réactants ou par rapport au produit ou à l'autre réactant :

$$\text{vitesse} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[B]}{dt}$$

Il est admis que la vitesse est proportionnelle à la quantité de réactant présent élevée à la puissance  $n$  : vitesse  $\propto [A]^n$ . L'ordre de réaction<sup>1</sup> correspond dans ce cas à  $n$ .

La constante de proportionnalité de la relation précédente est appelée constante de vitesse ( $k$ ) :

$$\text{vitesse} = k [A]^n = \frac{-d[A]}{dt}$$

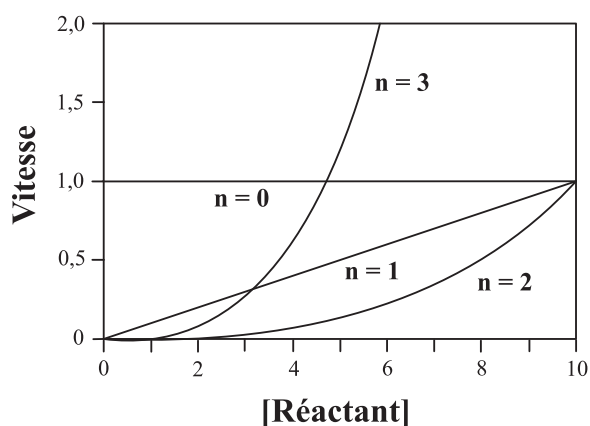


**Figure 1.2.** Variation de la concentration du réactant en fonction du temps  
L'ordre de réaction correspond à  $n$ .

Implicitement, la vitesse de réaction peut être déterminée par la pente de la courbe obtenue en portant, pour l'apparition du produit ou pour la disparition de l'un des réactants, la concentration en fonction du temps. L'allure de la courbe relative à la disparition de l'un des réactants (figure 1.2) est fonction de l'ordre de réaction.

L'évolution de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration de l'un des réactants est aussi dépendante de l'ordre (figure 1.3).

1. La distinction est faite entre l'ordre partiel de réaction, c'est dans ce cas l'ordre par rapport à A, et l'ordre global de réaction qui correspond à la somme des ordres partiels.



**Figure 1.3.** Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration de réactant  
L'ordre de réaction correspond à  $n$ .

Les unités de la constante de vitesse sont dépendantes de l'ordre de réaction comme l'indique le tableau 1.1. L'unité de temps est généralement la minute.

Ordre de la réaction	Unités de $k$
Zéro	Concentration.temps <sup>-1</sup>
Un	Temps <sup>-1</sup>
Deux	Concentration <sup>-1</sup> .temps <sup>-1</sup>
Trois	Concentration <sup>-2</sup> .temps <sup>-1</sup>
...	...
$n$	Concentration <sup>-(<math>n-1</math>)</sup> .temps <sup>-1</sup>

**Tableau 1.1.** Unités de constante de vitesse

### 3. Ordre de réaction

Pour des réactions ne comportant qu'une seule étape, l'ordre est généralement égal à la molécularité. Les réactions chimiques complexes, par contre, n'ont pas d'ordre précis. C'est aussi le cas des réactions enzymatiques, même les plus simples, pour lesquelles l'ordre reste complexe. Il est important de rappeler que l'ordre d'une réaction se réfère à l'expression de la vitesse tandis que la molarité au mécanisme théorique.

L'intégration des équations différentielles décrivant les changements de la vitesse de réaction en fonction de la concentration des réactants est très utile dans la détermination de la constante de vitesse et de l'ordre de réaction.

### 3.1. La réaction d'ordre zéro

La courbe de variation de la concentration de réactant en fonction du temps est typique : elle est linéaire (figure 1.4), elle correspond au schéma réactionnel :  $A \rightarrow P$  (où A et P sont respectivement le réactant et le produit). La vitesse égale à  $d[A]/dt$  peut aussi s'écrire :

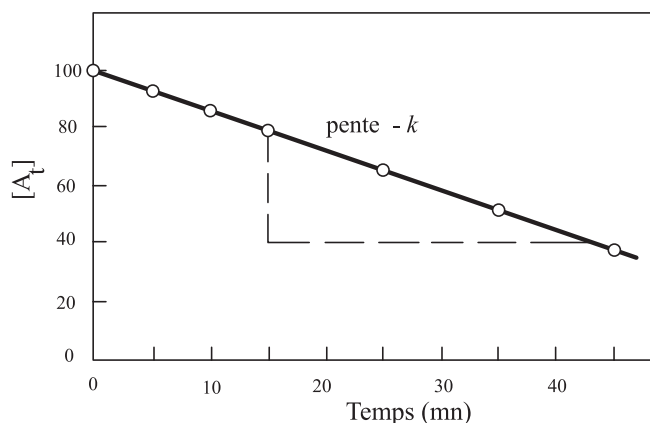
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$

Comme  $[A]^0 = 1$ , l'intégration de l'équation entre le temps ( $t = 0$ ) où la concentration initiale est  $[A_0]$  et un temps quelconque  $t$  correspondant à la concentration  $[A_t]$  est :

$$\int_{A_0}^{A_t} d[A] = -k \int_0^t dt$$

Ce qui donne après intégration :  $[A_t] = -kt + [A_0]$ .

Le tracé de  $[A_t] = f(t)$  permet de déterminer la constante de vitesse  $k$  (figure 1.4).



**Figure 1.4.** Variation de la concentration de réactant en fonction du temps (réaction d'ordre zéro)

La réaction d'ordre zéro se caractérise par une vitesse constante quelle que soit la concentration du (des) réactant(s). Dans la plupart des cas, ce type de réaction correspond à des réactions catalysées où chaque réactant se trouve en large excès. Ainsi en catalyse hétérogène, lorsqu'un réactant peu soluble est présent en concentration saturante, l'excès se dissout au fur et à mesure de la progression de la réaction, ce qui maintient la vitesse constante.

### 3.2. La réaction d'ordre un

En considérant une réaction unimoléculaire irréversible pour laquelle le réactant A est transformé en produit P, soit  $A \rightarrow P$ , la vitesse d'un mécanisme d'ordre un s'écrit :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

L'intégration de cette relation<sup>1</sup>, entre  $[A_0]$  pour  $t = 0$  et  $[A_t]$  pour  $t$ , s'écrit :

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

L'intégration de  $\frac{d[A]}{[A]}$  correspond à  $\text{Ln}[A]$  dont la constante au temps zéro est  $\text{Ln}[A_0]$ , ce qui conduit à :

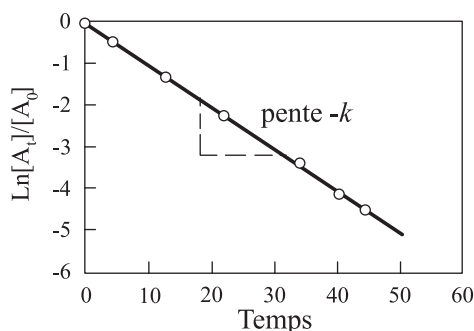
$$\text{Ln} \frac{[A_t]}{[A_0]} = -kt$$

Soit aussi :  $[A_t] = [A_0] \cdot e^{-kt}$

Le tracé de  $\text{Ln} \frac{[A_t]}{[A_0]} = f(t)$  fournit une droite de pente  $-k$  (figure 1.5).

Pour déterminer plus facilement la constante de vitesse, une pratique est d'écrire la relation intégrée sous la forme :

$$2,303 \log \frac{[A_t]}{[A_0]} = -kt \text{ et d'obtenir après remaniement : } \log \frac{[A_t]}{[A_0]} = -\frac{k}{2,303} t$$



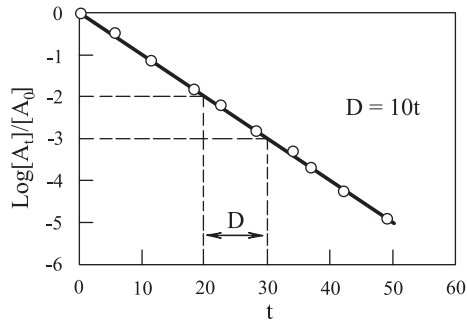
**Figure 1.5.** Tracé typique d'une réaction d'ordre un

$[A_0]$  et  $[A_t]$  sont les concentrations au temps zéro et au temps  $t$ . Le temps est exprimé en minute.

En posant  $1/D = k/2,303$  il vient :  $\log \frac{[A_t]}{[A_0]} = -\frac{1}{D} t$  où  $D$  est appelé réduction décimale.

Le tracé  $\log \frac{[A_t]}{[A_0]} = f(t)$  permet de lire la valeur de  $D$  sur l'échelle du temps pour une variation de  $\log \frac{[A_t]}{[A_0]}$  d'une unité, ce qui permet d'effectuer un calcul aisé de la valeur de  $k$  (figure 1.6).

1. La relation peut aussi s'écrire  $\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$  et donne après intégration :  $\text{Ln} \frac{[A_0] - [P]}{[A_0]} = -kt$ . Cette expression peut être réécrite sous la forme  $[A_t] = [A_0] \cdot e^{-kt}$  en tenant compte que  $[A_0] - [P] = [A_t]$ .

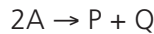


**Figure 1.6.** Détermination de  $k$  par la réduction décimale

La variation de 1 unité d'ordonnée est projetée sur l'axe des temps ( $t$ ). La valeur de  $D$  correspond à l'intervalle obtenu. La constante de vitesse  $k$  est égale au rapport  $2,303/D$  dont la valeur est ici  $0,230 \text{ min}^{-1}$ .

### 3.3. La réaction d'ordre deux

Une réaction d'ordre deux est bimoléculaire et peut s'écrire sous sa forme la plus simple lorsque les molécules réagissantes sont identiques.



La vitesse correspondant à ce mécanisme est :

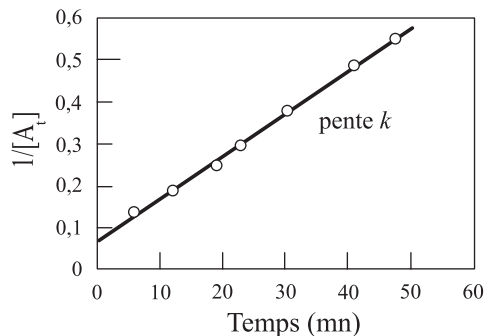
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

L'intégration entre  $[A_0]$  pour  $t = 0$  et  $[A_t]$  pour  $t$  conduit à :

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

D'où :  $\frac{1}{[A_t]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$  cette relation peut être écrite sous la forme :  $[A_t] = \frac{[A_0]}{1 + A_0 kt}$

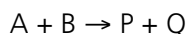
Un tracé de  $1/[A_t]$  en fonction de  $t$  permet d'obtenir une droite de pente positive égale à  $k$  (figure 1.7).



**Figure 1.7.** Évolution de la concentration de réactant en fonction du temps (réaction de second ordre)

La concentration de réactant au temps  $t$  est désignée par  $[A_t]$ .

Dans le cas de deux réactants différents, la réaction de second ordre est :



La vitesse de la réaction par rapport à l'un des produits s'écrit :  $v = \frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$

Soit aussi :  $v = k[A_0 - P][B_0 - P]$  où  $A_0$  et  $B_0$  représentent les concentrations initiales.

En intégrant entre 0 et  $[P_t]$ , où  $[P_t]$  est la concentration de produit au temps  $t$  :

$$\int_0^{P_t} \frac{d[P]}{[A_0 - P][B_0 - P]} = \int_0^t k dt, \text{ soit aussi :}$$

$$\frac{1}{[A_0 - B_0]} \int_0^{P_t} \frac{d[P]}{[A_0 - P]} - \int_0^{P_t} \frac{d[P]}{[B_0 - P]} = \int_0^t k dt, \text{ d'où :}$$

$$\frac{1}{[A_0 - B_0]} (\ln [[B_0][A_0 - P_t]] - \ln [[A_0][B_0 - P_t]]) = kt$$

$$\text{soit : } \frac{1}{[A_0 - B_0]} \ln \frac{[B_0][A_0 - P_t]}{[A_0][B_0 - P_t]} = kt$$

$$\text{qui peut s'écrire : } \frac{1}{[A_0 - B_0]} \ln \frac{[B_0][A_t]}{[A_0][B_t]} = kt$$

en remarquant que  $[A_t] = [A_0 - P_t]$  et  $[B_t] = [B_0 - P_t]$ .

Le tracé de  $1/[A_0 - B_0] \ln [A_t]/[B_t] = f(t)$  fournit une droite de pente  $k$ .

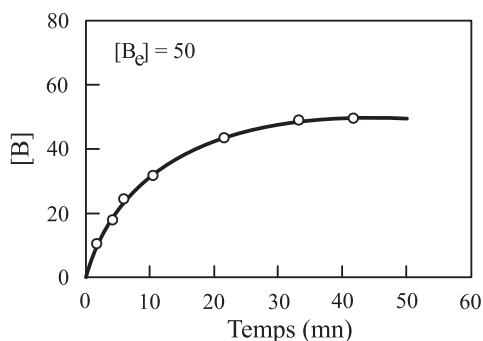
### 3.4. Réaction réversible d'ordre un

Soit l'équilibre :  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ , l'équation de vitesse est :  $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$

où  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont les constantes de vitesse. Il est possible aussi d'exprimer la vitesse en fonction de  $[B]$  :

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_{-1}[B] + k_1[A] = -k_{-1}[B] + k_1[A_0 - B] \text{ en faisant remarquer que } [A] = [A_0 - B].$$

À l'équilibre :  $d[B]/dt = 0$  et  $[B] = [B_e]$  où  $[B_e]$  est la concentration de B à l'équilibre (figure 1.8).



**Figure 1.8.** Changement de concentration du produit en fonction du temps pour une réaction réversible d'ordre un

La réaction est  $A \rightleftharpoons B$ ,  $[B_e]$  est la concentration de B à l'équilibre.