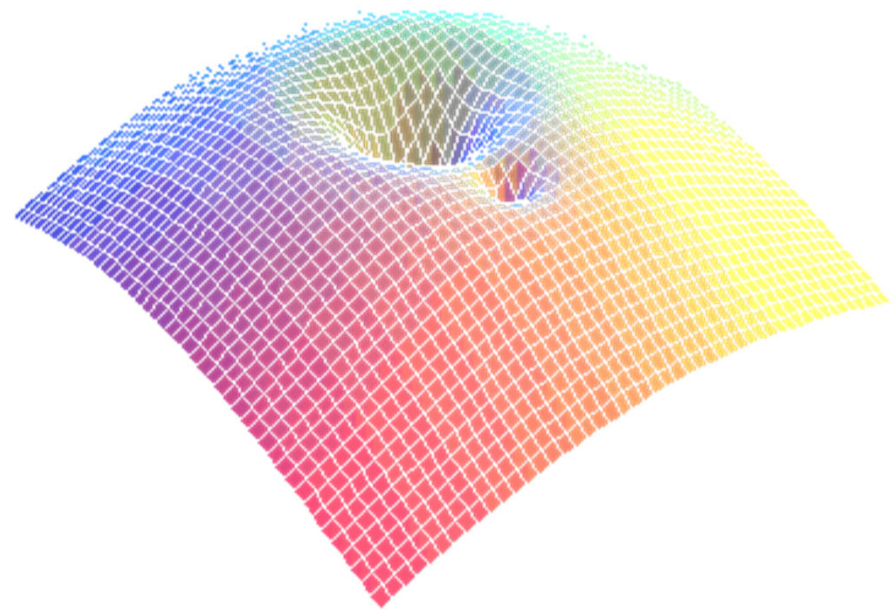


# **§ 9 (suite)**

## **Contrôle des cinétiques**



# Diffusion des réactifs

Dans une réaction élémentaire de molécularité supérieure à 1, les particules de réactifs doivent commencer par se rencontrer pour pouvoir réagir.

Une réaction bimoléculaire  $A + B \rightarrow P$

peut donc être écrite comme la succession de deux étapes:

(1)  $A + B \rightarrow \{A...B\}$  diffusion et rencontre de A et B

(2)  $\{A...B\} \rightarrow P$  réaction proprement dite

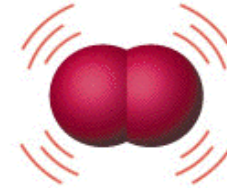
$\{A...B\}$  est appelé le **complexe de rencontre** des réactifs A et B. Il représente l'ensemble des deux particules parvenues à une distance suffisamment courte pour permettre la réaction proprement dite.

Si l'étape de diffusion des réactifs l'un vers l'autre est cinétiquement déterminante (la réaction dans le complexe de rencontre est rapide). La loi de vitesse de deuxième ordre sera de la forme :

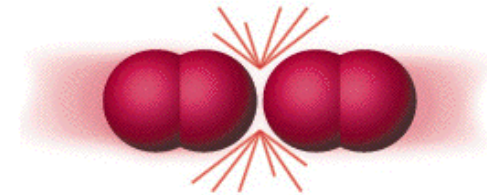
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_{diff} [A][B]$$

$k_{diff}$  est appelée la **constante de vitesse de diffusion**. Sa valeur est typiquement de l'ordre de  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

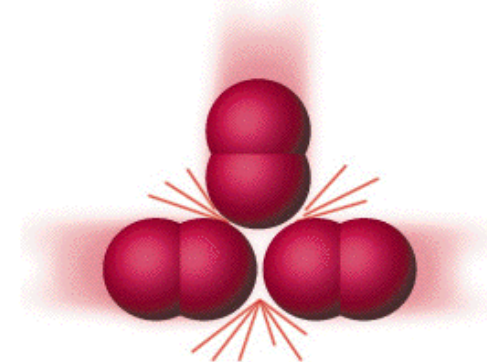
Unimoléculaire



Bimoléculaire



Termoléculaire

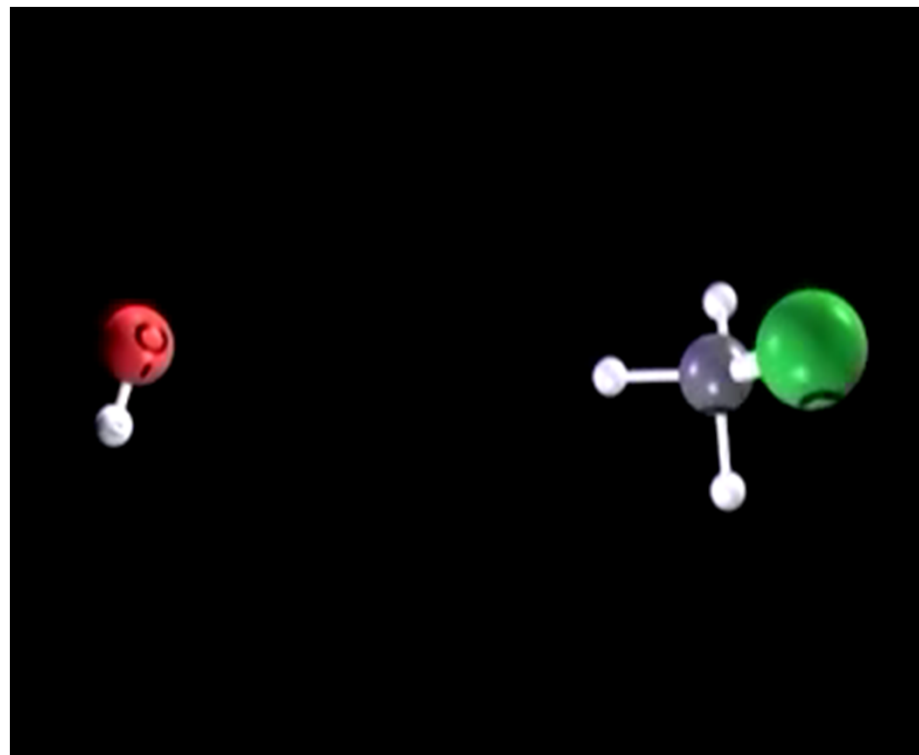


# Réorganisation des réactifs

---

La rencontre des réactifs n'est pas en général suffisante pour que la réaction ait lieu. Les particules dans le complexe de rencontre doivent en outre se réorganiser pour atteindre des configurations nucléaire et électronique favorables à la réaction (réorganisation géométrique des molécules, réarrangements des électrons de valence).

Exemple :  $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$  (réaction élémentaire bimoléculaire)

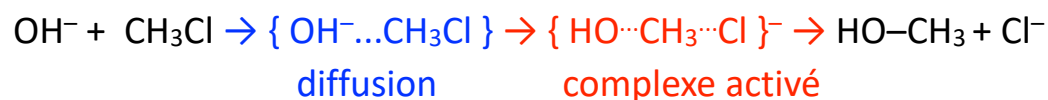


# Le complexe activé

---

La réorganisation des réactifs après leur rencontre aboutit à une nouvelle configuration des particules des réactifs, appelée **complexe activé**. Ce complexe activé est par essence très instable et ne peut pas être isolé chimiquement.

Exemple : Dans notre dernier exemple, le complexe activé est représenté par le complexe de rencontre  $\{ \text{OH}^- \dots \text{CH}_3\text{Cl} \}$  après réorganisation :



La succession des étapes menant à une réaction élémentaire  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$  doit donc être complétée par un processus supplémentaire :

- (1)  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \{ \text{A} \dots \text{B} \}$             diffusion et rencontre de A et B
- (2)  $\{ \text{A} \dots \text{B} \} \rightarrow \{ \text{A} \dots \text{B} \}^\ddagger$         réorganisation (activation) du complexe de rencontre
- (3)  $\{ \text{A} \dots \text{B} \}^\ddagger \rightarrow \text{P}$                     formation des produits

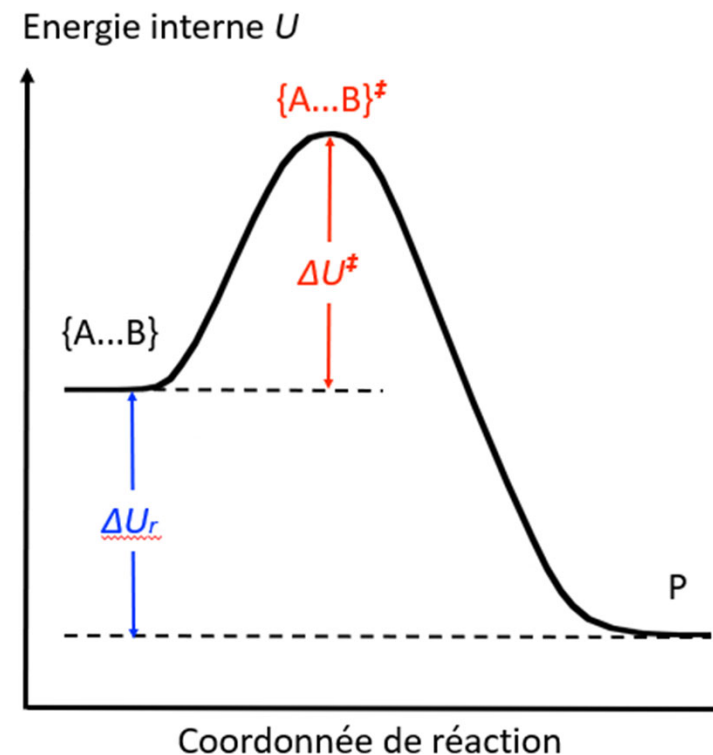
Dans un tel schéma, c'est évidemment l'étape la plus lente qui sera cinétiquement déterminante. L'étape (3) est toujours extrêmement rapide. La cinétique globale de la réaction, par conséquent, sera soit déterminée par l'étape (1), et on parlera alors de cinétique contrôlée par la diffusion des réactifs, soit elle sera déterminée par l'étape (2) de formation du complexe activé, et on parlera alors de cinétique contrôlée par l'activation.

# Energie d'activation

La réorganisation des réactifs dans le complexe de rencontre pour former le complexe activé requière une certaine quantité d'énergie, appelée **énergie d'activation**  $\Delta U^\ddagger$ . Cette énergie correspond à un accroissement de l'énergie interne  $U$  des réactifs par rapport à celle caractérisant leur configuration la plus stable.

On peut comprendre la cinétique d'une réaction contrôlée par l'activation par le fait que cette dernière se heurte à une barrière énergétique s'opposant à son accomplissement. La hauteur de la barrière, représentée par l'énergie d'activation, est *a priori* indépendante de la thermodynamique de la réaction ( $\Delta U_r$ ,  $\Delta H_r$  ou  $\Delta G_r$ ).

Plus l'énergie d'activation  $\Delta U^\ddagger$  sera grande, et plus la réaction sera lente.



# Distribution de Boltzmann

---

Au vu du profil énergétique figuré par le graphe de la page précédente, on comprend que seules les particules de réactifs possédant un surplus d'énergie interne égal ou supérieur à  $\Delta U^\ddagger$  seront capables de surmonter la barrière d'activation et donc de réagir.

La **distribution de Boltzmann** exprime la probabilité statistique  $p$  de trouver une particule dans un état d'énergie  $U$  particulier :

$$p = \frac{e^{-U/(k_B \cdot T)}}{\sum_i e^{-U_i/(k_B \cdot T)}}$$

où  $U_i$  représente les énergies de tous les états du système.

La distribution de Boltzmann montre que la population diminue exponentiellement lorsque l'énergie augmente. Il s'ensuit que le rapport des probabilités  $p_2$  et  $p_1$  de trouver un système dans des états énergétiques respectivement  $U_2$  et  $U_1$ , à une température  $T$  donnée, est :

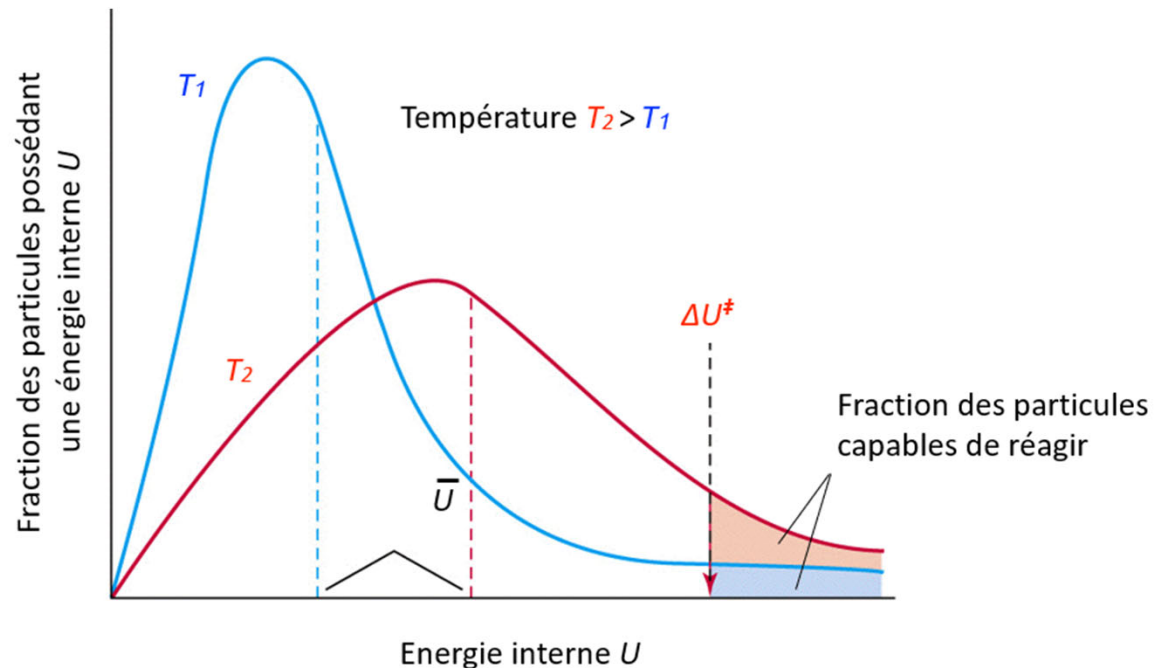
$$\frac{p_1}{p_2} = e^{-(U_2 - U_1)/(k_B \cdot T)}$$

# Distribution des énergies internes

La distribution de Boltzmann permet en particulier de déterminer la fraction des particules d'un système de réactifs possédant une énergie interne suffisante pour permettre la formation d'un complexe activé et donc de passer la barrière d'activation:

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{-\Delta U^\ddagger / (k_B \cdot T)}$$

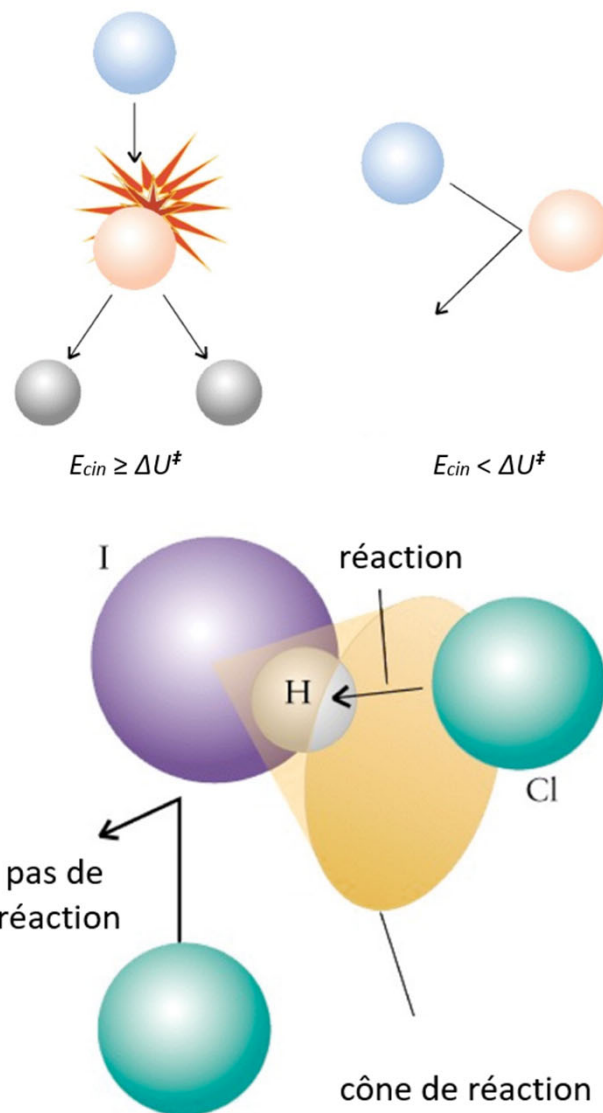
Cette relation montre également que la répartition des populations pour les énergies élevées augmente avec la température.



# Théorie des collisions

L'énergie interne de petites particules réagissant en phase gazeuse est essentiellement contenue dans leur énergie cinétique. Dans ces conditions, la **théorie des collisions** postule qu'une réaction n'a lieu entre deux réactifs que lorsque les particules se percutent avec une énergie cinétique minimale  $E_{cin} \geq \Delta U^\ddagger$ . Lorsque l'énergie cinétique est insuffisante, les particules rebondissent sans modification.

L'énergie n'est pas le seul critère de succès d'une collision. L'orientation relative des réactifs joue également un rôle. La probabilité que la collision se fasse dans des conditions favorables doit donc elle aussi être prise en compte.



# Loi d'Arrhenius

---

La **loi d'Arrhenius** est une retranscription de la relation dérivée de la distribution de Boltzmann pour une mole de réactif. La loi relie la constante de vitesse  $k$  d'une réaction à l'énergie d'activation  $\Delta U^\ddagger$  et à la température :

$$k = A \cdot e^{-\Delta U^\ddagger / (R \cdot T)} \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \Delta U^\ddagger / (R \cdot T)$$

R est la constante des gaz parfaits =  $8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Le facteur de proportionnalité  $A$  est appelé **facteur de fréquence** (ou **pré-exponentiel**). Ce facteur tient compte de la probabilité de formation du complexe activé pour des réactifs possédant l'énergie  $U^\ddagger$  et de celle que ce complexe aboutisse à une réaction menant aux produits. Pour les réactions bimoléculaires, le facteur de fréquence  $A$  englobe également la constante de vitesse de diffusion  $k_{diff}$  des réactifs l'un vers l'autre.

Les valeurs de l'énergie d'activation s'étendent sur un très large domaine, de pratiquement  $\Delta U^\ddagger = 0$  pour certaines réactions radicalaires en phase gazeuse à près de  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pour une réaction unimoléculaire, la valeur du facteur de fréquence  $A$  est typiquement de l'ordre de  $10^{12}$  à  $10^{17} \text{ s}^{-1}$ . Pour une réaction bimoléculaire,  $A$  ne peut pas être supérieur à  $k_{diff}$  et est donc compris entre  $10^{10}$  et  $5 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Dans l'exemple de notre réaction  $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

on a :  $\Delta U^\ddagger = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $A = 4 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ .

# Dépendance de la température

La loi d'Arrhénius peut être écrite sous la forme :

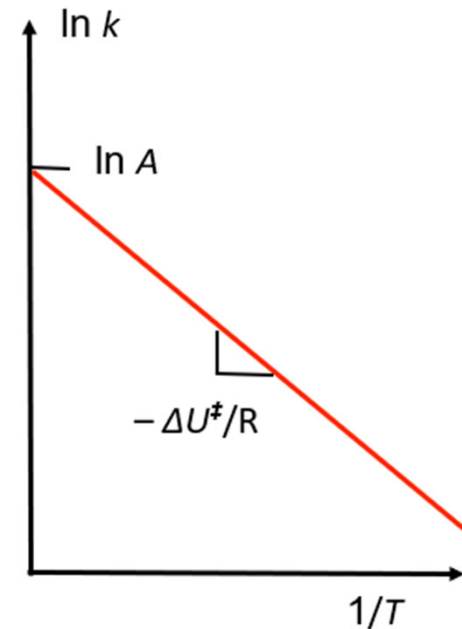
$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta U^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

En reportant sur un graphe  $\ln k = f(1/T)$ , on s'attend donc à trouver une droite d'ordonnée à l'origine  $\ln A$  et de pente  $-\Delta U^\ddagger / R$ .

Une augmentation de la température de  $T_1$  à  $T_2$  entraînera une augmentation de la constante de vitesse de  $k_1$  à  $k_2$ , telle que :

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln(k_2 / k_1) = \frac{\Delta U^\ddagger}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Pour  $\Delta U^\ddagger = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , on calcule ainsi que  $k$ , et donc la vitesse de la réaction, double lorsqu'on passe de  $T_1 = 298 \text{ K}$  à  $T_2 = 303 \text{ K}$ . L'augmentation de  $T$  de  $25^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  ( $373 \text{ K}$ ), pour une même valeur de  $\Delta U^\ddagger$ , augmentera la vitesse de la réaction d'un facteur  $3.4 \times 10^3$ . Une diminution de la température de  $25^\circ\text{C}$  à  $-18^\circ\text{C}$  ( $255 \text{ K}$ ) devrait de même diminuer la vitesse d'un facteur  $\sim 10^3$ .

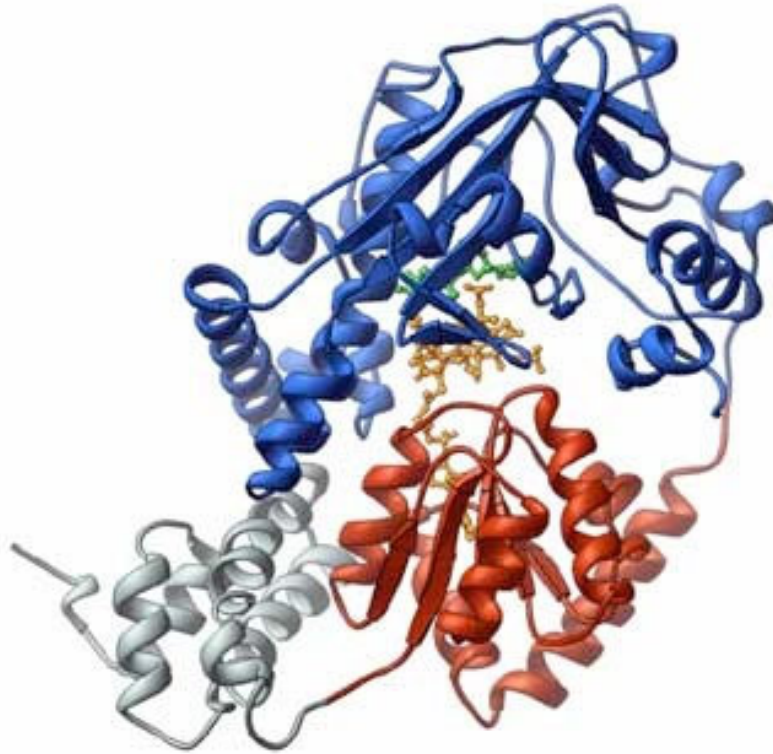


### Constantes de vitesse et paramètres d'Arrhénius pour quelques réactions

| Réactions contrôlées par la diffusion                                                                                                                                             | $k$ [mol <sup>-1</sup> · L · s <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$                                                                          | $1.4 \times 10^{11}$                           |
| $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{F}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{HF} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$                                                     | $1.0 \times 10^{11}$                           |
| $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HS}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{S} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$                                           | $7.5 \times 10^{10}$                           |
| $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{N}(\text{CH}_3)_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{HN}(\text{CH}_3)_3^+ (\text{aq})$                       | $2.6 \times 10^{10}$                           |
| $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{CuOH}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$                                           | $1.0 \times 10^{10}$                           |
| $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + (\text{NH}_3)_5\text{CoOH}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow (\text{NH}_3)_5\text{CoH}_2\text{O}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ | $4.8 \times 10^9$                              |

| Réactions contrôlées par l'activation                                                                                                     | $A$ [mol <sup>-1</sup> · L · s <sup>-1</sup> ] | $\Delta U^\ddagger$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\text{O} \cdot (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{N} \cdot (\text{g})$                          | $1.0 \times 10^{11}$                           | 315                                           |
| $2 \text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$                                             | $7.9 \times 10^{11}$                           | 250                                           |
| $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$                                          | $4.9 \times 10^{13}$                           | 103                                           |
| $\text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NOCl} (\text{g}) + \text{Cl} (\text{g})$                                 | $4.0 \times 10^9$                              | 85                                            |
| $\text{CH}_3 \cdot (\text{g}) + \text{CH}_3 \cdot (\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$                                 | $2.0 \times 10^{10}$                           | 0                                             |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{aq}) + \text{Br}^- (\text{aq})$ | $4.3 \times 10^{11}$                           | 89,5                                          |
| saccharose (aq) + H <sub>2</sub> O → glucose (aq) + fructose (aq)                                                                         | $1.5 \times 10^{15}$                           | 107.9                                         |

## **§ 9 (suite) Catalyse**

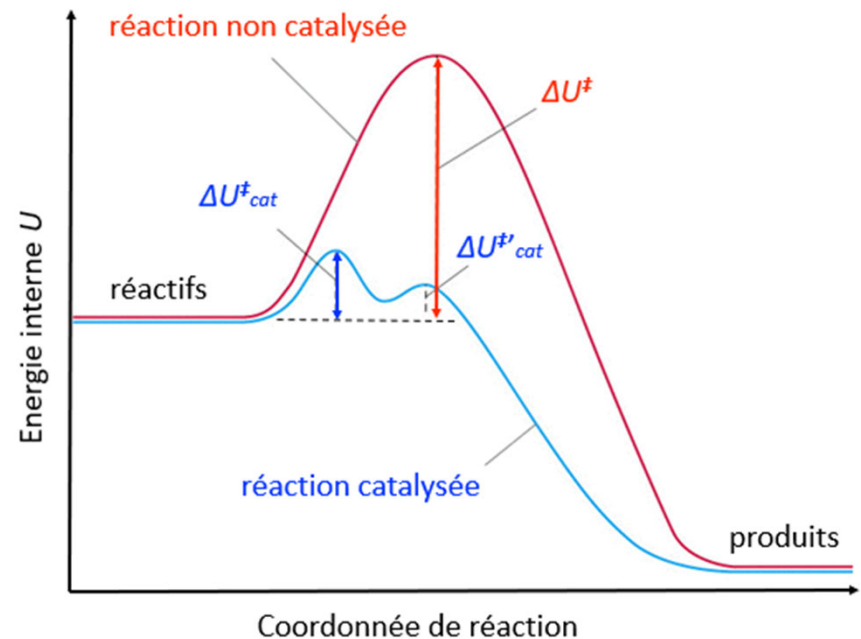


# Catalyseur d'une réaction

Un **catalyseur** est une substance qui accroît la vitesse d'une réaction sans être elle même consommée par la réaction. Le catalyseur accélère la réaction en offrant une autre voie ou un autre mécanisme pour passer des réactifs aux produits. Cette nouvelle voie est caractérisée par une énergie d'activation inférieure à celle de la voie originale.

Un catalyseur est dit **homogène** s'il se trouve dans la même phase que les réactifs.

Un catalyseur est dit **hétérogène** s'il se trouve dans une autre phase. Les catalyseurs hétérogènes les plus courants sont des solides finement divisés ou poreux utilisés dans des réactions en phase gazeuse ou liquide. Il sont finement divisés pour offrir la plus grande surface possible à l'adsorption des réactifs.



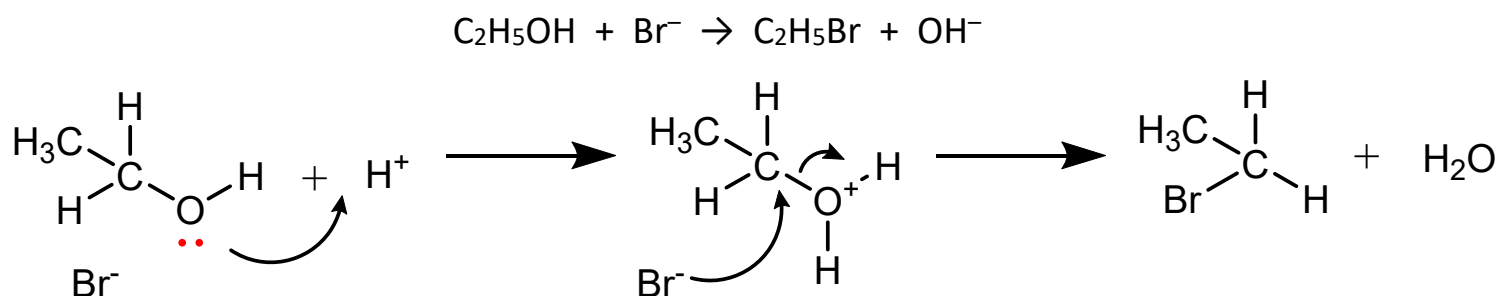
# Catalyse homogène

Un catalyseur agit généralement en se liant à l'un ou plusieurs des réactifs. Cette nouvelle liaison chimique, plus ou moins forte, induit une réorganisation nucléaire et électronique des molécules de réactifs. Celle-ci peut, dans les cas favorables, diminuer l'énergie nécessaire à la formation d'un complexe activé et donc accélérer la réaction.

## Catalyse acide

Les acides agissent comme catalyseur dans nombre de réactions. En se liant à un site basique, un proton  $H^+$ , ou un autre acide de Lewis, peut tellement déformer l'arrangement des électrons qu'il peut faciliter une attaque subséquente par un réactif.

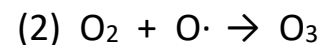
La conversion d'un alcool en un halogénure organique, par exemple, est catalysée par les ions  $H^+$ . La protonation du groupe  $-OH$  transfère une partie de la densité électronique portée par l'atome de carbone voisin vers l'atome d'oxygène. Ce réarrangement électronique facilite une attaque par un ion halogénure sur le carbone. En même temps, il affaiblit la liaison  $C-O$  en favorisant sa rupture lors de la réaction de substitution:



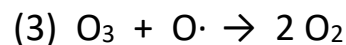
# Décomposition de l'ozone stratosphérique

---

Dans la stratosphère (au delà de 10 km d'altitude), l'ozone  $O_3$  est formé par la dissociation photochimique de l'oxygène sous l'effet de la lumière ultra-violette (UV) :

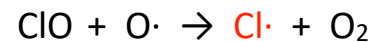
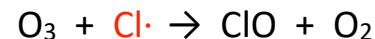
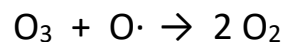
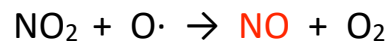
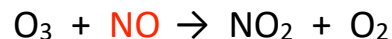


L'ozone se décompose naturellement en oxygène par réaction avec les atomes  $O\cdot$  et en absorbant fortement à son tour la lumière UV :



Il résulte de ces réactions une concentration stationnaire d'ozone stratosphérique qui protège la surface de la Terre du rayonnement ultra-violet nocif.

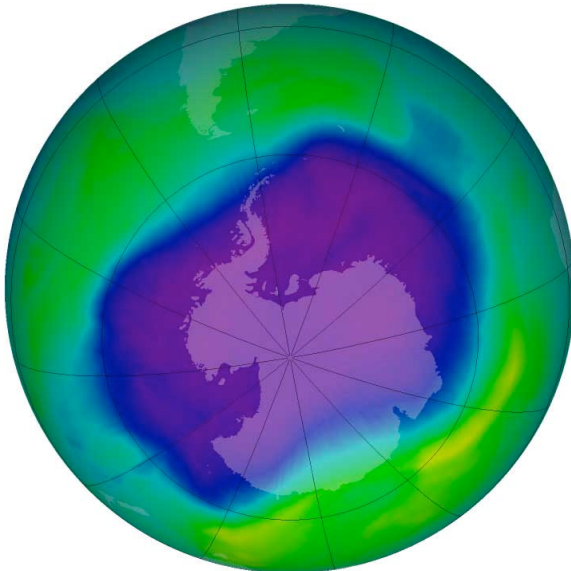
Cet équilibre est toutefois perturbé par des espèces chimiques provenant de l'activité humaine, telles que les molécules de NO et les atomes de chlore Cl, entre autres, qui catalysent la réaction de décomposition de l'ozone (3) :



Les atomes de chlore  $\text{Cl}\cdot$  sont particulièrement efficaces comme catalyseur de la décomposition de  $O_3$ . Ces atomes proviennent essentiellement de la décomposition photochimique, par la lumière UV, des hydrocarbures fluoro-chlorés (CFC, fréons) utilisés intensément, jusqu'à leur interdiction par le protocole de Montréal en 1987.

# Décomposition de l'ozone stratosphérique

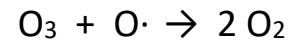
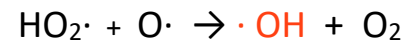
Au dessus du pôle Sud, des nuages stratosphériques, constitués de micro-cristaux de glace, se forment pendant l'hiver austral. La dissociation des molécules d'eau par la lumière UV aboutit à des atomes d'hydrogène et des radicaux  $\cdot\text{OH}$  à la surface de ces cristaux:



*Image satellite en fausses couleurs du trou d'ozone antarctique (NASA, septembre 2006)*

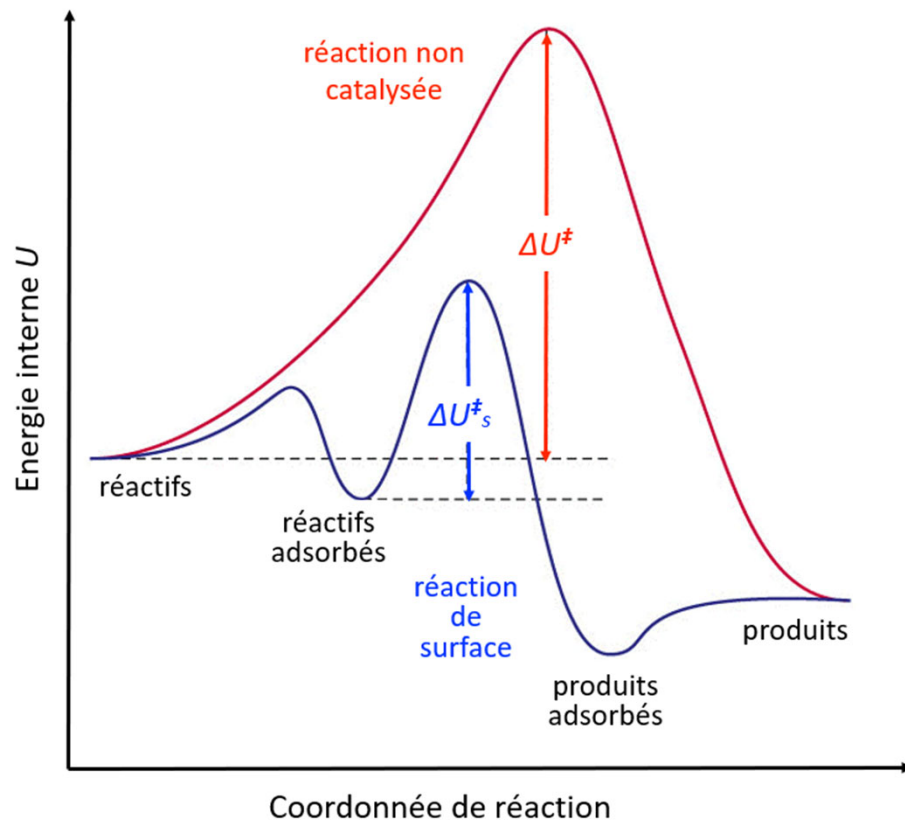


Ces deux espèces radicalaires présentes à l'interface glace/air agissent également comme catalyseurs de la décomposition de l'ozone par des mécanismes à la fois homogène et hétérogène.



Ce phénomène photochimique naturel provoque l'apparition au-dessus de l'Antarctique de ce que l'on appelle le "trou d'ozone" hivernal.

# Catalyse hétérogène



Dans le cas d'un catalyseur solide en phase liquide ou gazeuse, les réactifs diffusent jusqu'à la surface du catalyseur à laquelle ils se lient plus ou moins fortement. On dit alors que les réactifs sont **adsorbés** à la surface du solide.

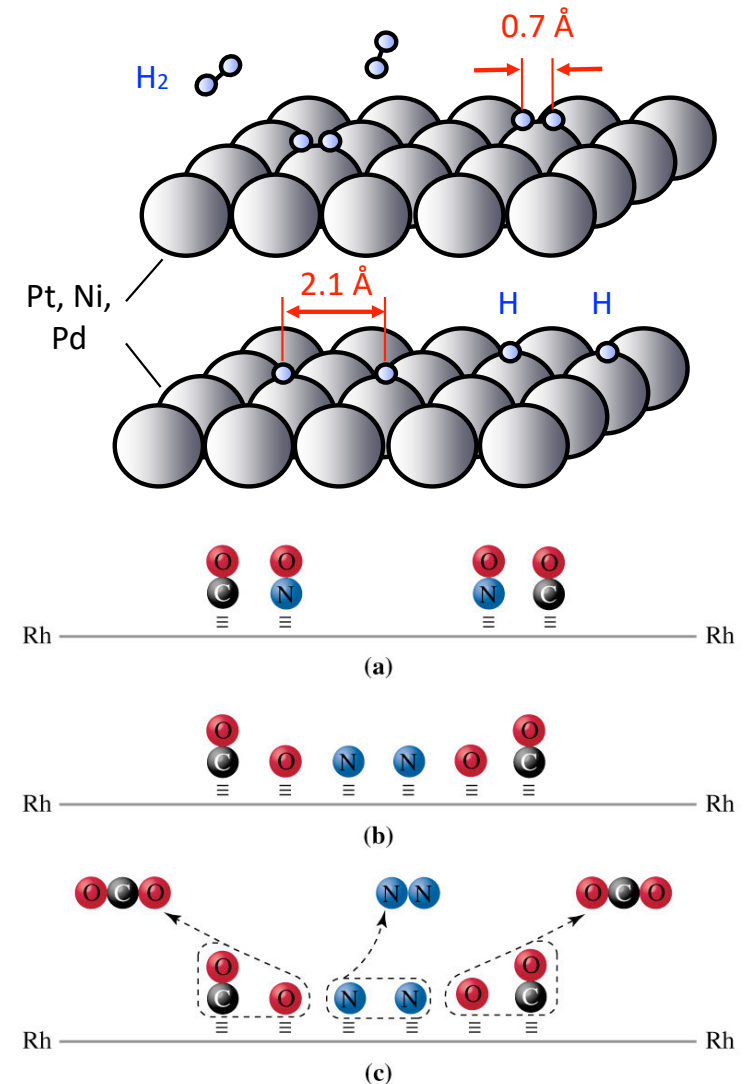
La nature de l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface peut être purement physique (interaction électrostatique entre des ions et une surface chargée, par exemple). Toutefois, si l'interaction est plus forte et implique la formation de liaisons chimiques entre les réactifs et la surface, les molécules voient leur configuration nucléaire et électronique changer. L'énergie d'activation nécessaire à la réorganisation et à la formation du complexe activé d'une réaction peut donc être diminuée notablement.

# Adsorption dissociative

Lorsque les molécules de réactifs sont fortement liées à la surface du solide, leurs liaisons internes sont affaiblies et l'énergie d'activation nécessaire à leur rupture nettement diminuée. A la limite, une molécule peut être entièrement dissociée sur la surface. On parle dans ce cas d'une **adsorption dissociative**.

L'activité catalytique des métaux tels que le nickel, le palladium ou le platine vis-à-vis de l'hydrogène implique, par exemple, l'adsorption dissociative de la molécule de  $H_2$  sur la surface du métal.

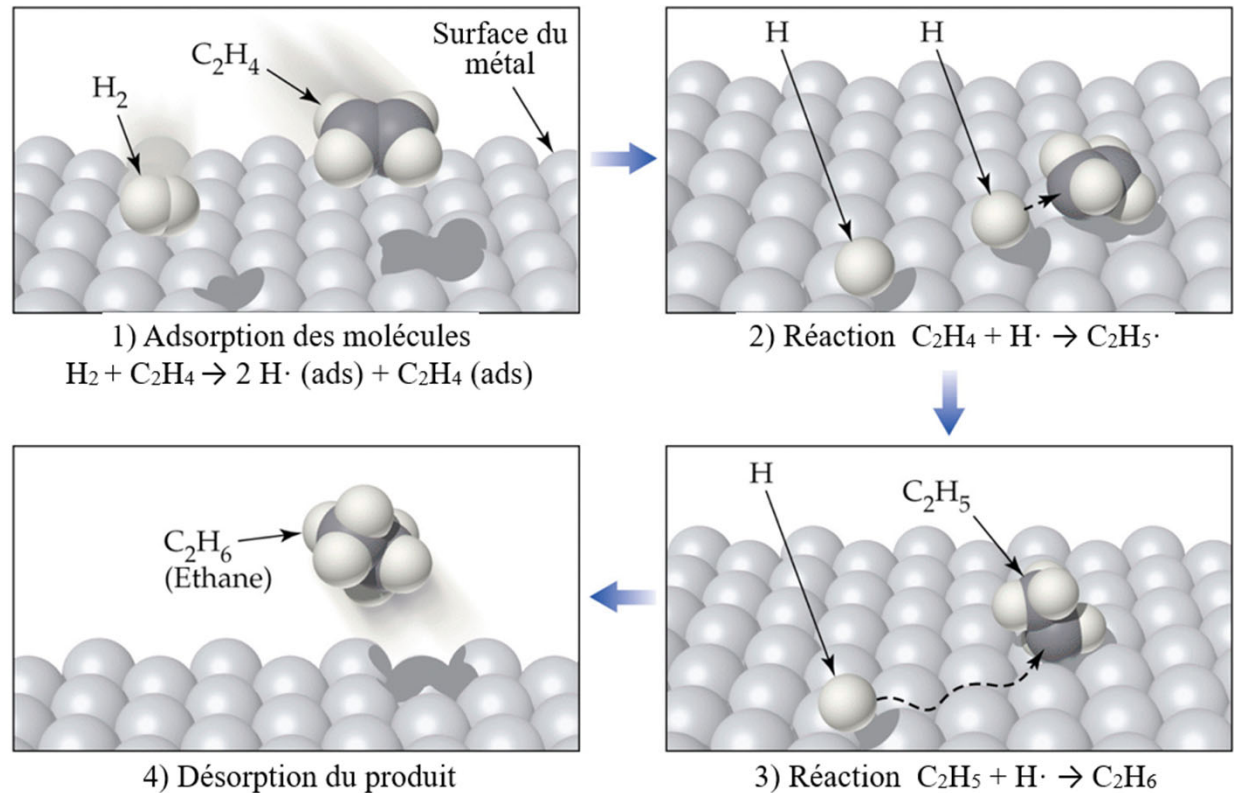
L'adsorption de l'oxyde d'azote NO sur le rhodium, aboutit également à la dissociation de la molécule en atomes N et O liés au métal et favorise une réaction avec un réactif tel que CO sans passage par les radicaux  $N\cdot$  et  $O\cdot$  libres.



# Hydrogénation catalytique

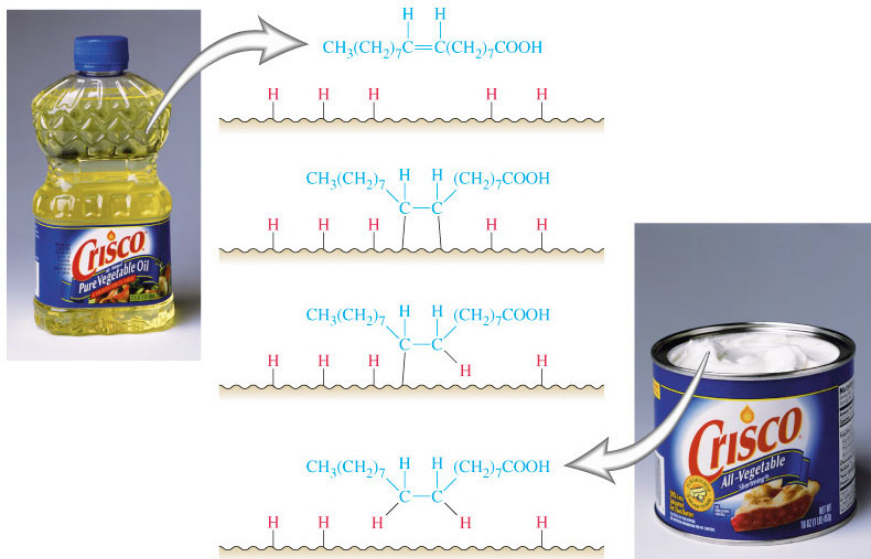
Un des exemples les plus marquants de catalyse hétérogène est l'hydrogénation des composés organiques insaturés.

La réaction est tellement lente qu'on ne peut pas la mesurer à  $T < 200^{\circ}\text{C}$  en phase gazeuse, mais elle s'accomplit aisément à la surface de métaux comme Ni, Pt, ou Pd, sur lesquels les molécules  $\text{H}_2$  s'adsorbent en se dissociant en atomes  $\text{H}\cdot$  beaucoup plus réactifs.



# Hydrogénation catalytique des acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne carbonée plus ou moins longue (de 4 à 18 atomes de carbone pour les plus courants). Ils diffèrent également entre eux par le type de liaisons qui réunissent leurs atomes de carbone : on dit qu'ils sont saturés lorsqu'ils ne contiennent que de simples liaisons carbone-carbone et insaturés lorsqu'ils comptent au moins une double liaison. A température ordinaire, les acides gras insaturés sont liquides (huiles) et les acides gras saturés sont solides (graisses)



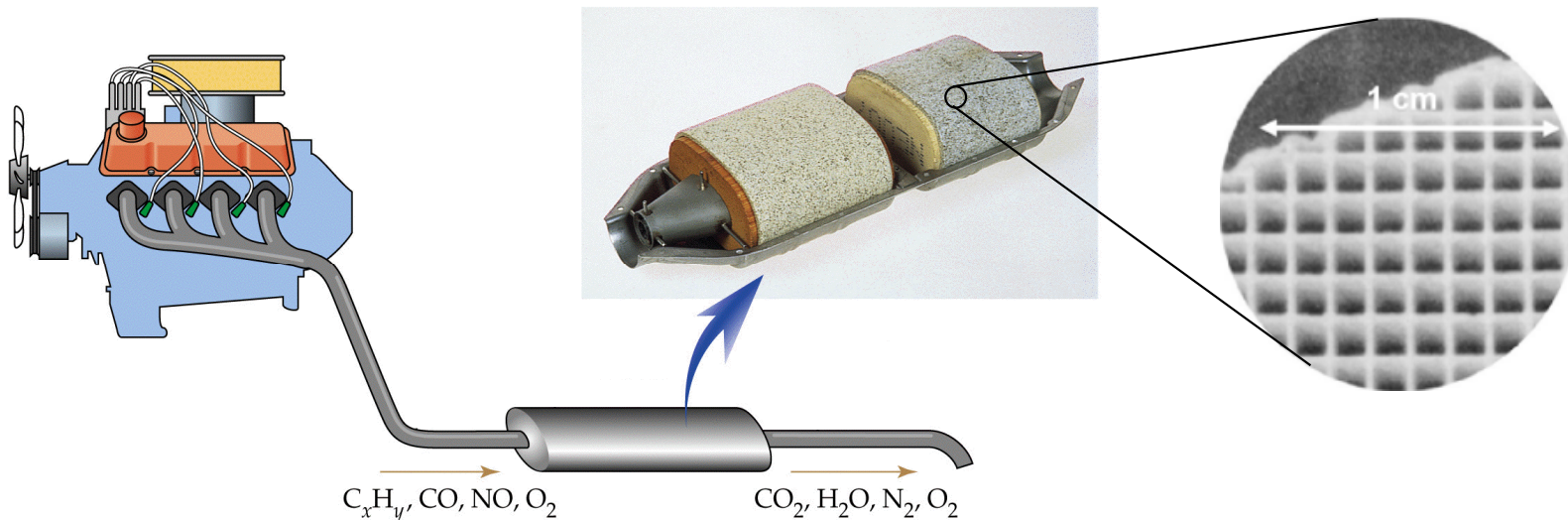
Des huiles peuvent être transformées en graisses par hydrogénation catalytique. Cette opération est utilisée pour obtenir les margarines à partir d'huiles végétales.

# Pot catalytique

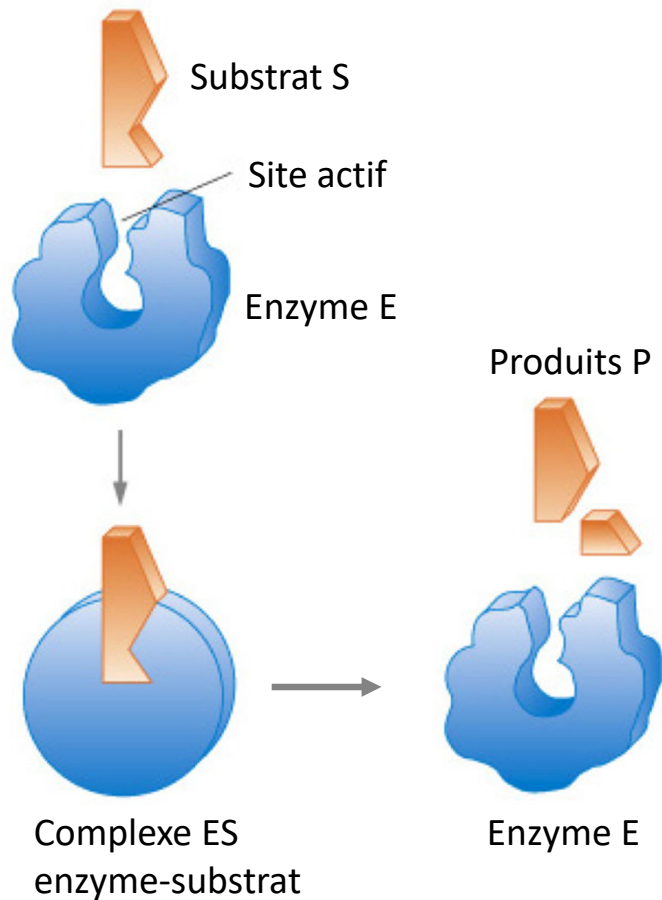
Les gaz d'échappement des moteurs à explosion contiennent des hydrocarbures non brûlés (**HC** : 0.5 - 1%), du monoxyde de carbone (**CO** : 0.1-6%) et des oxydes d'azote (**NO<sub>x</sub>** : 0.04 - 0.4 %). Leur conversion en gaz non toxiques se fait sur des particules de Rh et de Pd (env. 2 g), dispersées sur une grille d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

- (1)  $2 \text{ CO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$
- (2)  $\text{HC (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}, \text{H}_2\text{O (g)}$
- (3)  $2 \text{ CO (g)} + 2 \text{ NO (g)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + \text{N}_2 \text{ (g)}$
- (4)  $\text{HC (g)} + \text{NO (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}, \text{N}_2 \text{ (g)}, \text{H}_2\text{O (g)}$
- (5)  $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
- (6)  $2 \text{ NO (g)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)}$

Pour le bon fonctionnement du système, un apport suffisant en oxygène est critique.



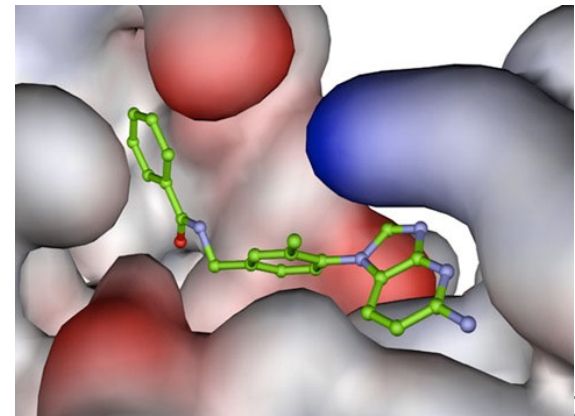
# Réactions enzymatiques



Les cellules biologiques contiennent des milliers de catalyseurs qui sont tous nécessaires aux réactions vitales. Un grand nombre de ces catalyseurs sont des grandes protéines appelées **enzymes** (nom féminin, du grec *en zume* : “dans la levure”). Ces protéines possèdent une cavité (site actif) dans laquelle la réaction se déroule. La cavité est généralement spécifique à une molécule d'un réactif donné (appelé **substrat**).

Le substrat, adapté aux dimensions et aux propriétés chimiques de la cavité de l'enzyme va s'y loger en formant ainsi un **complexe enzyme-substrat**.

L'interaction entre l'enzyme et le substrat se traduit, par un changement de la configuration de la molécule, qui diminue l'énergie d'activation de la réaction et l'accélère d'un facteur allant de  $10^7$  à  $10^{17}$  !

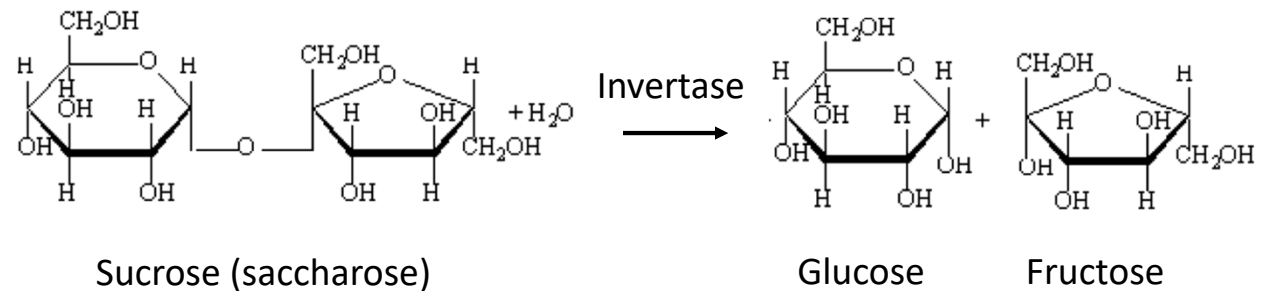


# Exemple d'enzyme: l'invertase



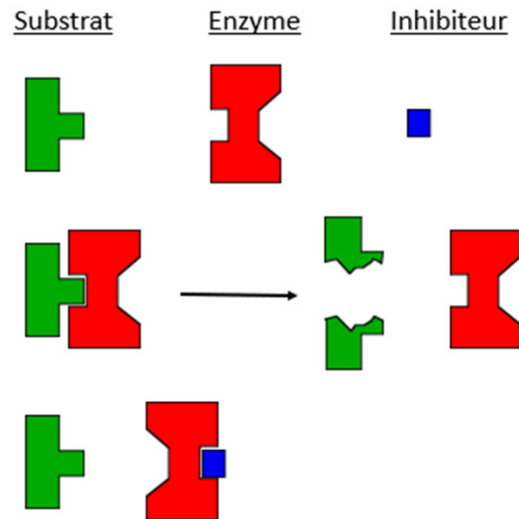
Le temps de demi-réaction pour l'hydrolyse du saccharose en solution aqueuse acide (pH 1) est de l'ordre d'une heure à 298 K. Dans les conditions physiologiques (pH 6.8,  $T = 310$  K), ce temps de demi-réaction s'étendrait à plusieurs centaines de jours.

Dans notre intestin, la même réaction est catalysée par une enzyme: l'invertase. La vitesse de la réaction est alors augmentée typiquement d'un facteur  $10^9$ .



# Inhibition des réactions enzymatiques

Un modèle d'action des enzymes montre que pour accélérer une réaction, le site actif doit être associé au substrat dans sa forme réorganisée (substrat activé) de manière plus forte qu'avec le substrat dans son état original. Des composés dont la configuration ressemble à celle du substrat activé et qui ne sont pas transformés par l'enzyme entreront efficacement en compétition pour le site actif et inhiberont la réaction. Les analogues des substrats activés sont donc de bons candidats pour la mise au point d'inhibiteurs spécifiques, un enjeu majeur des industries pharmaceutiques et agro-alimentaires. Un inhibiteur enzymatique peut aussi être un poison.

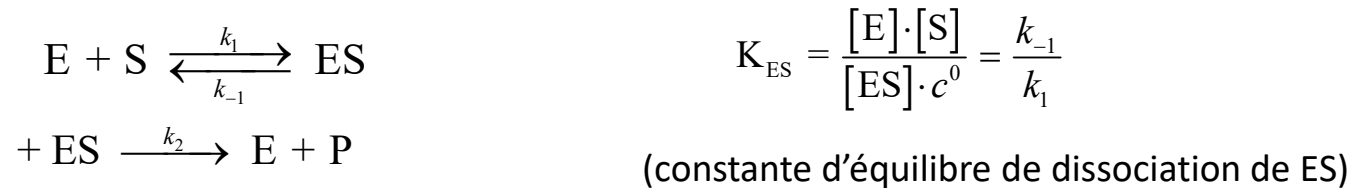


a) L'enzyme reconnaît le substrat et le transforme

b) L'inhibiteur se lie à l'enzyme et change sa conformation. L'enzyme ne reconnaît plus le substrat. La réaction est bloquée.

# Cinétique enzymatique

La formation du complexe enzyme-substrat ES est soumis à un équilibre rapide. La réaction enzymatique globale de conversion d'un substrat S en un produit P peut s'écrire comme la somme de deux étapes:



La vitesse de la réaction, contrôlée par la seconde étape, est donnée par :

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{ES}] = \frac{k_2}{K_{\text{ES}} \cdot c^0} \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}]$$

Si l'on postule que la concentration [ES] reste constante (*approximation de l'état stationnaire*), la vitesse de disparition de ES sera égale à la vitesse de sa formation:

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}] - k_{-1} \cdot [\text{ES}] - k_2 \cdot [\text{ES}] = 0$$

En posant que la concentration en enzyme libre  $[\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{ES}]$ , on tire :

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0 \cdot [\text{S}]}{K_{\text{M}} + [\text{S}]} \quad \text{avec} \quad K_{\text{M}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (\text{constante de Michaelis})$$

# Relation de Michaelis-Menten

En substituant l'expression obtenue pour la concentration  $[ES]$  au bas de la page précédente dans celle de la vitesse de la réaction, on obtient :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] \approx \frac{k_2 [E]_0 \cdot [S]}{K_M + [S]} \approx \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

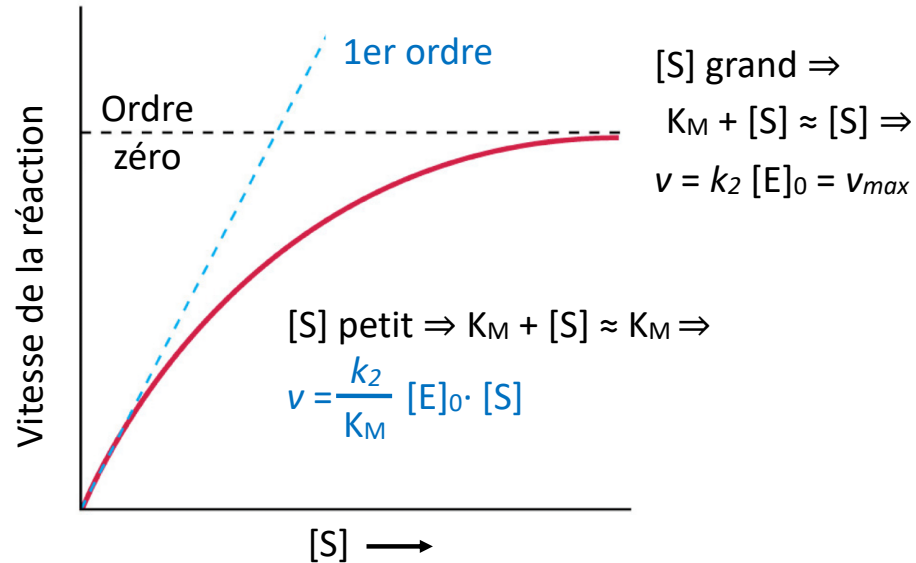
*Relation de Michaelis-Menten.*



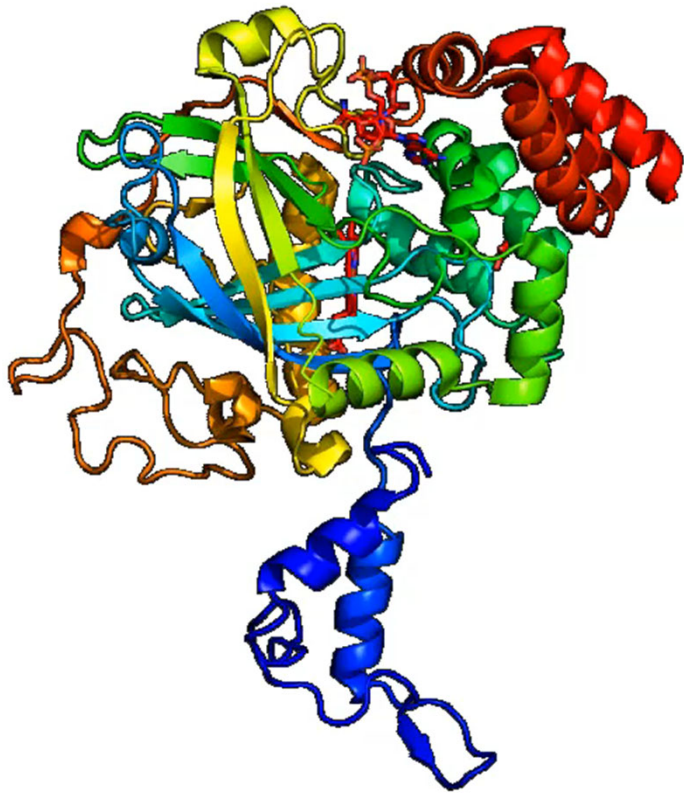
Maud L. Menten  
(1879-1960)



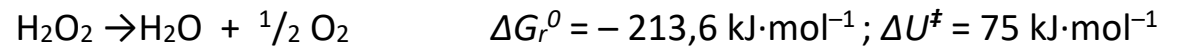
Leonor Michaelis  
(1875-1947)



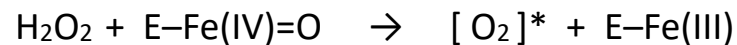
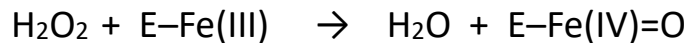
# Catalyse de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Le peroxyde d'hydrogène se décompose lentement à température ambiante selon la réaction de dismutation:

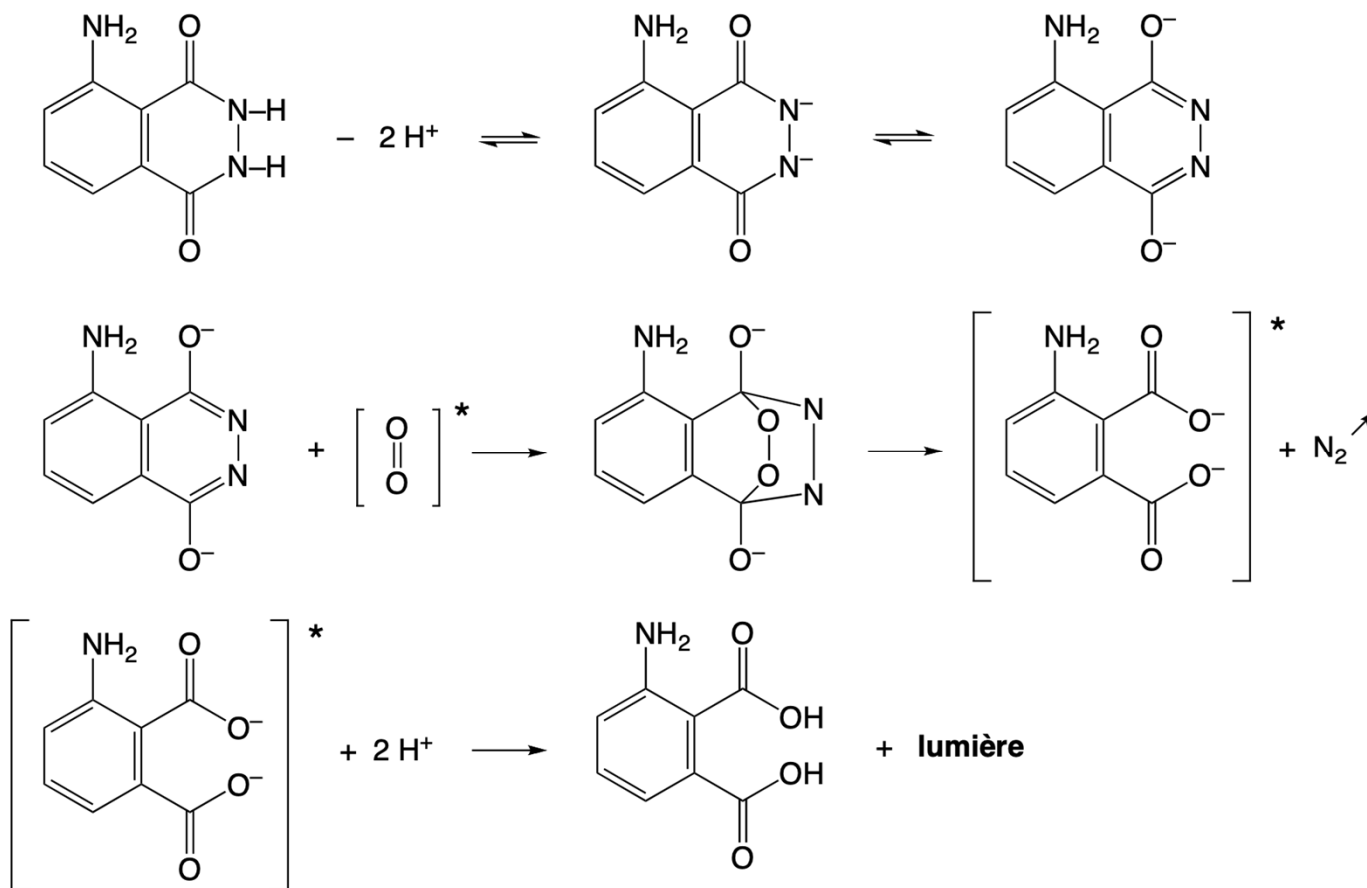


La dismutation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est catalysée très efficacement par une enzyme contenue dans notre sang: la **catalase** (peroxyde d'hydrogène oxydoréductase). Avec une énergie d'activation abaissée d'un facteur 3 et une vitesse de 200'000 réactions catalytiques par seconde, c'est une des enzymes les plus efficaces que l'on connaisse.

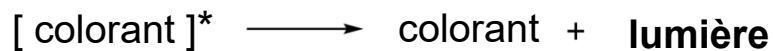
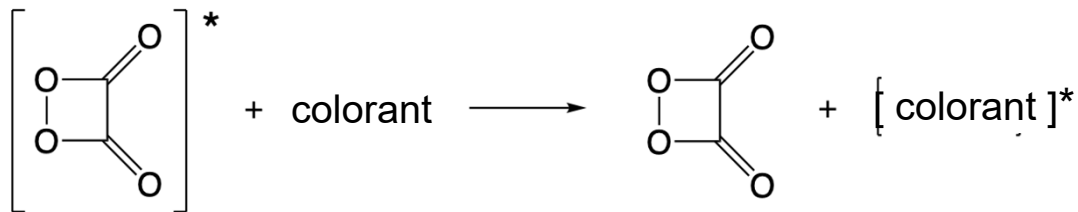
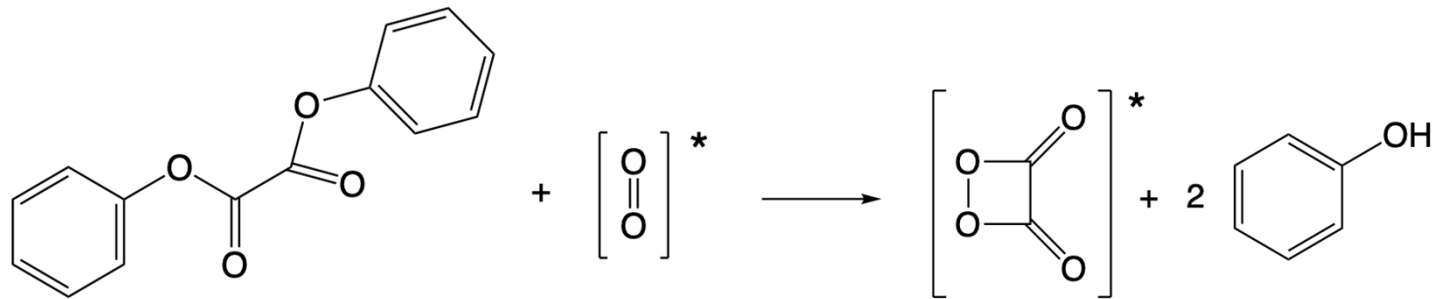
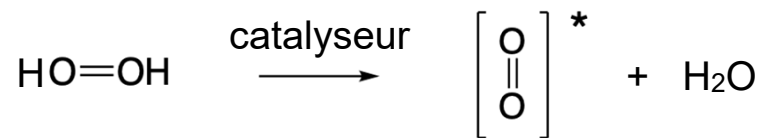


Plutôt que d'aboutir uniquement à un dégagement de chaleur ( $\Delta H_r^0 = -196,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), la réaction exothermique mène à de l'oxygène [O<sub>2</sub>]\* dans un **état excité électronique**. Cette forme d'oxygène à haut contenu en énergie interne est caractérisée par une réactivité très particulière.

# Chimiluminescence du luminol



# Bâtons lumineux (Cyalume®)





**Meilleurs voeux**

**Joyeux Noël**

**Heureuse nouvelle année**