

Université de Jijel Mohamed Seddik Benyahia

Faculté des sciences et technologie

Département de génie des procédés

Mezerreg Youcef MACC

Ancien élève de l'école national polytechnique ENP

Matière : Cinétique chimique et catalyse homogène

Chapitre I : Rappels de cinétique chimique homogène

I-1 : Avancement d'une réaction à stœchiométrie unique (ou réaction simple)

La stœchiométrie d'une réaction chimique détermine les proportions suivant lesquelles réagissent ou se forment les différents constituants. Elle se traduit par une équation de bilan qui indique les nombres de moles consommées et produites

Exemple: $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



Dans le cas général, les constituants A_j sont les constituants actifs de la réaction et par convention on écrit :

$$\sum_{j=1}^S \nu_j A_j = 0 \quad \nu_j \text{ est le coefficient stœchiométrique du constituant } A_j$$

Par convention : $\nu_j < 0$ pour les réactifs, > 0 pour les produits et $= 0$ pour les inertes, solvants et catalyseurs

- a- Taux de conversion x : C'est le taux de la fraction initiale transformée et caractérise l'un des réactifs, en général le réactif clé. Si A_1 est le réactif clé, son taux de conversion est $x = (n_{10} - n_1)/n_{10}$

n_1 et n_{10} : nombre de moles respectif de A_1 au temps t et à l'état initial

b- Avancement généralisé de la réaction X : il caractérise la réaction chimique

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X$$

$n_0 = \sum_j n_{j0}$ nombre de moles total des constituants actifs dans l'état de référence

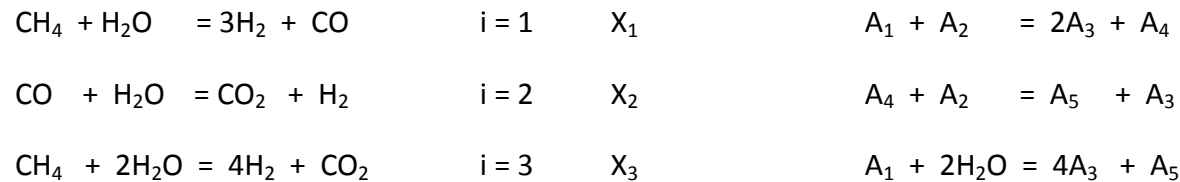
I-2 : Avancement d'une réaction réactions à stœchiométrie multiple

Les constituants A_j interviennent simultanément dans plusieurs réactions, l'équation de bilan s'écrit :

$$\sum_j \nu_{ij} A_j = 0$$

ν_{ij} est le coefficient stœchiométrique du constituant A_j dans la réaction de rang i .

Exemple : Réformage du méthane à la vapeur d'eau :



$$n_j = n_{j0} + n_0 \sum_i \nu_{ij} X_i, \quad n_0 = \sum_j n_{j0}$$

$$n_1 = n_{10} - n_0 X_1$$

$$n_4 = \cancel{n_{40}} + n_0 X_1 - n_0 X_2$$

$$n_2 = n_{20} - n_0 X_1 - n_0 X_2$$

$$n_5 = \cancel{n_{50}} + n_0 X_2$$

$$n_3 = \cancel{n_{30}} + 3n_0 X_1 + n_0 X_2$$

I-3 : Vitesses des réactions chimiques

I-3.1 Définition : La vitesse d'une réaction chimique est la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'une extensité (volume, masse, surface etc ...). C'est une fonction d'état qui s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée en mélange réactionnel, et des variables d'état physiques T et P.

I-3.2 : Lois cinétiques

L'établissement d'une loi cinétique représentative est une étape importante dans le développement d'un procédé.

I-3.2.1 Ordre d'une réaction

Les ordres de réactions sont données expérimentales, valables dans un certain domaine de concentration, de température et de pression. Pour une réaction irréversible, $r = kF(C_j) = k_0 e^{-E/RT} \cdot F(C_j)$. $\ln k = \ln K_0 - E/RT$

Étant l'énergie d'activation de la réaction, c'est une **barrière énergétique** que doivent franchir les réactifs afin de voir leurs structures se modifier et devenir produits (**énergie minimale qu'il faudrait fournir à une réaction pour que la majorité des collisions entre les particules soit efficaces pour que la réaction puisse avoir lieu**)

Plus E est petit plus la réaction est facile à se réaliser ce qui se traduit par une température faible, et plus E est élevé, plus la réaction demande de l'énergie pour se réaliser, ce fait se traduit par une température élevée.

K_0 est le facteur pré exponentiel qui est la limite de k lorsque la température tend vers l'infini est traduit le nombre de chocs efficaces entre les particules, R est la constante des gaz parfaits et T la température en °K.

Si $T \nearrow \longrightarrow k \nearrow \longrightarrow r \nearrow$ et inversement

$F(C_j) = \sum_j C_j^{\alpha_j} \alpha_j$ est l'ordre partiel par rapport à A_j

Exemple : $a_1 A_1 + a_2 A_2 \xrightarrow{k} \text{produits}$ $r = k C_1^{\alpha_1} \cdot C_2^{\alpha_2} = -dC_1/dt$

Si la réaction est réversible ($\xrightleftharpoons[2]{1}$) : $r = r_1 - r_2$ r_1 est la vitesse du processus direct et r_2 celle du processus inverse

$$r = r_1 - r_2 = 0 \text{ à l'équilibre}$$

I-3.2.2 Vitesses d'apparition et de disparition des constituants

Soit une transformation chimique décrite par : $\sum_j \nu_{ij} A_j = 0$ $r_j = dn_j / dt = V \sum_i \nu_{ij} r_i$

$i=1,R$ (indice des stades de réactions) et $j=1,S$ (indice des substances ou constituants)

Exemple : $A_1 + A_2 = A_3$ $r_1 = k_1 C_1 C_2$ $i=1$

$A_3 + A_2 = A_4$ $r_2 = k_2 C_2 C_3$ $i=2$

$A_4 + A^2 = A_5$ $r_3 = k_3 C_2 C_5$ $i=3$

$$dC_1/dt = -k_1 C_1 C_2 \quad dC_2/dt = -k_1 C_1 C_2 - k_2 C_2 C_3 - k_3 C_2 C_5 = -(k_1 C_1 + k_2 C_3 + k_3 C_5) C_2$$

$$dC_3/dt = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_2 C_3 = (k_1 C_1 - k_2 C_3) C_2 \quad dC_4/dt = k_2 C_2 C_3 - k_3 C_2 C_5 = (k_2 C_3 - k_3 C_5) C_2$$

$$dC_5/dt = k_3 C_5 C_2$$

Chapitre II : Cinétique des réactions complexes

Les réactions complexes ou à stœchiométrie multiple sont un amalgame de plusieurs réactions successives et /ou parallèles qui se passe en plusieurs étapes entre plusieurs constituants, on les schématise par $\sum v_{ij}A_j=0$, $i=1,R$ et $j=1,S$

v_{ij} est le coefficient stœchiométrique du constituant A_j dans la réaction de rang i

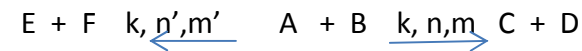
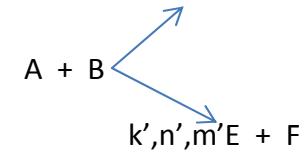
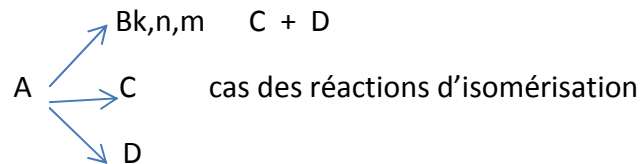
$v_{ij} < 0$ s'il s'agit d'un réactif

> 0 s'il s'agit d'un produit

$= 0$ pour les Inertes, catalyseurs et solvants

II-1 : Réactions parallèles

II-1.1 Réactions jumelles : caractérisée par des réactifs identiques



t=0	0	0	a	b	0	0
-----	---	---	---	---	---	---

t≠0	y	y	a-x	b-x	z	z
-----	---	---	-----	-----	---	---

$$dx/dt = k(a-x)^n(b-x)^m + k'(a-x)^{n'}(b-x)^{m'}$$

$$a + b = a - x + b - x + z + z + y + y$$

$$x = y + z \rightarrow dx/dt = dy/dt + dz/dt$$

$$dz/dt = k(a-x)^n(b-x)^m \quad dy/dt = k'(a-x)^{n'}(b-x)^{m'}$$

La résolution de ce système est impossible, puisque on 'a uniquement deux équations indépendantes et quatre inconnus, il faut donc choisir des conditions opératoires et des hypothèses de travail judicieuses :

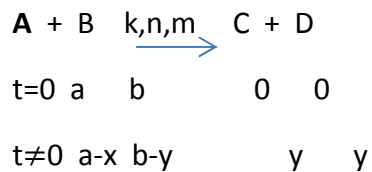
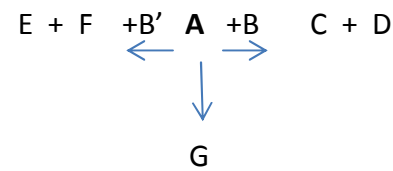
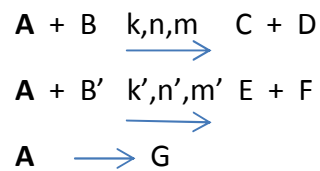
Si $m = m'$ et $n = n'$ alors : $dy/dx = k'/(k+k')$ ~~$y/z = k'/(k+k')$~~

$$dy/dz = k'/k \longrightarrow y/z = k'/k$$

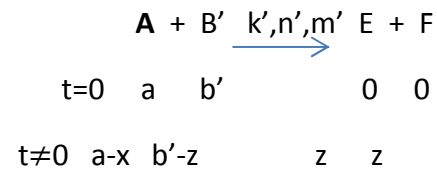
Le rapport des nombres de moles des produits formés ne dépend que des constantes de vitesses et non du temps.

II- 1.2 Réactions concurrentes ou compétitives

Secarctérise par un réactif commun A et des réactifs spécifiques B, B' B'' pour chaque groupe de produits (C+D), (E+F) etc ...



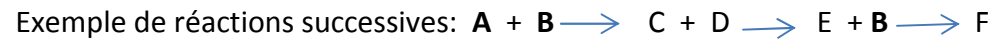
$$dy/dt = k(a-x)^n(b-y)^m$$



$$dz/dt = k'(a-x)^{n'}(b'-z)^{m'}$$

- Si les réactifs communs n'interviennent que dans la 1^{ère} réaction, le système est dit non compétitif.

$$\mathbf{A + B} \longrightarrow \mathbf{C + D} \longrightarrow \mathbf{E + F} \longrightarrow \mathbf{G + H}$$
- Si l'un des réactifs initial intervient dans les réactions suivantes, le système est dit compétitif :



Chlorobenzène + Cl₂ → di chlorobenzène + HCl etc...

$$\begin{array}{ccccc}
 & \mathbf{A} & \xrightarrow{k, n} & \mathbf{B} & \xrightarrow{k', n'} & \mathbf{C} \\
 t=0 & a_0 & & 0 & &
 \end{array}$$

t≠0	a-x	y	z	x = y + z
-----	-----	---	---	-----------

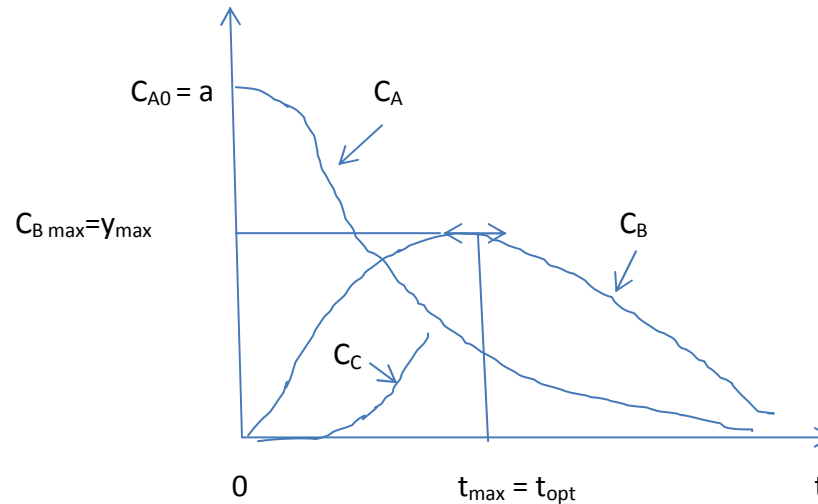
$$\text{Si } n = n' = 1 : -dC_A/dt = -d(a-x)/dt = dx/dt = k(a-x) \longrightarrow \int_0^x \frac{dx}{a-x} = k \int_0^t dt \longrightarrow \ln(a-x) - \ln a = -kt \longrightarrow a-x = ae^{-kt}$$

$$dC_B/dt = dy/dt = k' C_B = k'y$$

$$dy/dt \cdot dx/t - dz/dt = kae^{-kt} - k'y dy/dt + k'y = kae^{-kt} \quad y = \frac{ka}{(k-k')} \cdot (e^{-k't} - e^{-kt})$$

y_{\max} est obtenue lorsque $dy/dt = 0$, soit au temps $t_{\max} = 1/(k'-k) \ln(k/k')$

$$y_{\max} = a(k/k')^{k'/(k'-k)}$$



Allures des concentrations en fonction du temps

II-2 Mécanisme réactionnel :

Equation stœchiométrique ➡ Aucune indication sur le processus qui permet la transformation chimique au niveau moléculaire, c'est une simple équation de bilan qui indique les nombres de moles consommés et produites, on utilise = au lieu de \rightarrow :
 $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Réaction élémentaire : Acte chimique qui se produit au niveau microscopique entre particules (molécules, atomes, ions, radicaux complexes etc.). Pour montrer qu'il s'agit d'une réaction élémentaire, on utilise une \rightarrow : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Réactions élémentaires \rightarrow Biomoléculaire (rencontre entre deux particules)

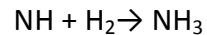
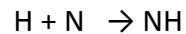
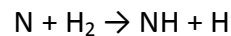
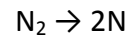
Monomoléculaire (Mise en jeu d'une particule)

Trimoléculaire (rencontre entre trois particules)

En général, les réactions sont complexes (moléularité \neq stœchiométrie), les réactifs se transforment en produits de réaction au cours de plusieurs réactions élémentaires. L'ensemble des réactions élémentaires les plus probables qui permettent la transformation des réactifs en produits de réactions, constitue le mécanisme réactionnel.

Dans ces étapes intermédiaires interviennent non seulement les réactifs et les produits de réaction, mais aussi des substances intermédiaires (ions, radicaux, complexes, etc) dont certains sont des espèces réactives de durée de vies très courtes donc de concentration très faible par rapport aux réactifs et aux produits et ne figure pas dans l'équation

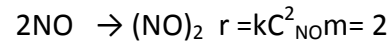
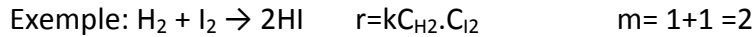
Stœchiométrique. Par exemple $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ se déroule en plusieurs étapes élémentaires



II-3 Approximation de l'état quasi-stationnaire

Pour faciliter la résolution des problèmes cinétique, on fait recours à la méthode de l'approximation des états stationnaires qui suppose que toutes les substances intermédiaires ont des concentrations constantes dans le temps, ce qui revient à dire qu'il n'y a ni accumulation ni disparition des substances intermédiaires ce qui se traduit par $dC_i/dt = 0$.

La vitesse d'une réaction élémentaire est proportionnelle à la concentration de chaque réactif, l'ordre partiel par rapport à ce dernier = au nombre de particules de celui-ci qui interviennent dans l'acte élémentaire, l'ordre global = moléularité.



- Lorsque toutes les étapes élémentaires se produisent avec des vitesses ayant le même ordre de grandeur, la vitesse de la réaction chimique caractérisée par son équation stœchiométrique peut s'écrire à partir de n'importe quelle espèce (réactif ou produit), dans ce cas, la concentration des espèces intermédiaires reste très faible et l'on peut supposer leur concentration quasi-stationnaire.
- Dans le cas où l'une des étapes est lente/aux autres, cette étape est dite déterminante et la vitesse de la réaction est égale à la vitesse de cette étape.

Si I est un constituant intermédiaire de concentration C_I , alors : $dC_I/dt = 0$

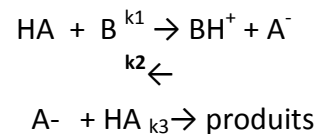
Autrement dit, la vitesse d'apparition r_a d'un constituant intermédiaire est égale à sa vitesse de disparition r_d

Substance intermédiaire : espèce chimique très réactive dont la concentration ne peut être mesurée ni suivie en fonction du temps, une fois le régime atteint, sa concentration ou pression partielle reste constante et faible durant toute la réaction cad $r_a = r_d$.

RQ : Parmi les réactions complexes, on distingue, les réactions à **séquence ouverte** (la suite des réactions élémentaires est limitée et elle conduit aux produits prévus par l'équation stœchiométrique, les substances intermédiaires apparaissent une seule fois) et les réactions à **séquence fermée ou réactions en chaîne** (une substance intermédiaire se trouve régénéré après sa première apparition).

2-3 Réactions à séquence ouverte

La réaction d'aldolisation est un exemple de réaction à séquence ouverte, le schéma réactionnel s'écrit :



HA représente l'aldéhyde. A^- est un carbanion très réactif, sa vitesse d'apparition s'écrit :

$$r_a = dC_{A^-}/dt = k_1 C_{HA} \cdot C_B \text{ et sa vitesse de disparition s'écrit :}$$

$$r_d = -dC_{A^-}/dt = k_2 C_{BH^+} \cdot C_{A^-} + k_3 C_{A^-} \cdot C_{HA}$$

$$\text{En régime stationnaire, } r_a = r_d, \text{ alors } k_1 C_{HA} \cdot C_B = k_2 C_{BH^+} \cdot C_{A^-} + k_3 C_{A^-} \cdot C_{HA}$$

$$= (k_2 C_{BH^+} + k_3 C_{HA}) C_{A^-}$$

$$\rightarrow C_{A^-} = k_1 C_{HA} \cdot C_B / (k_2 C_{BH^+} + k_3 C_{HA})$$

La vitesse de formation des produits s'écrit:

$$r = k_3 C_{A^-} \cdot C_{HA} = (k_3 k_1 C_{HA} \cdot C_B C_{HA} / (k_2 C_{BH^+} + k_3 C_{HA})) \cdot C_{HA}$$

$$\text{Cas limites : } k_3 C_{HA} \gg k_2 C_{BH^+} \quad \text{alors } r = k_1 C_{HA} \cdot C_B$$

$$k_3 C_{HA} \ll k_2 C_{BH^+} \quad \text{alors } r = (k_1 k_3 / k_2) \cdot C_{HA}^2 \cdot C_B / C_{BH^+}$$

1^{er} cas limite: ordre 1/ au dérivé organique HA.

2^{ème} cas limite : ordre 2/ au dérivé organique HA

2-4 Réactions à séquence fermé ou réactions en chaîne

Réactions importantes car très fréquente → Réactions d'oxydation

→ *Réactions de combustion*

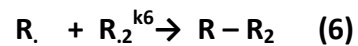
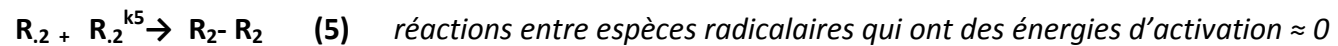
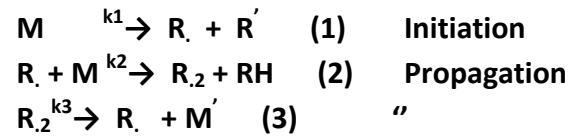
→ *Réactions de décomposition thermique*

→ *Réactions de polymérisation*

→ *Réactions photochimique*

- Mise en jeu des espèces radicalaires lors d'une réaction d'initiation par des radicaux libres.
- Etape de propagation ou se développe la séquence fermée.
- Et enfin elle se termine par une réaction de terminaison.

Coupure homolytique d'une liaison covalente d'une molécule réactive :



Dans la plus part des cas l'une des réactions de rupture est **déterminante**, donc impose sa vitesse aux autres réactions.

Calcul de la vitesse avec la réaction de rupture (4) :

$$dc_j/dt = \sum_{i=1}^r v_{ij} r_i$$

$$dM/dt = -k_1 C_M - k_2 C_{R_\cdot} C_M \quad \text{----- (a) Vitesse de disparition de M}$$

$$dR_\cdot/dt = k_1 C_M - k_2 C_{R_\cdot} C_M + k_3 C_{R_{\cdot 2}} - k_4 C_{R_\cdot}^2 = 0 \quad \text{----- (b)}$$

$$dR_{\cdot 2}/dt = k_2 C_{R_\cdot} C_M - k_3 C_{R_{\cdot 2}} = 0 \quad \text{----- (c)}$$

$$(b) + (c) = k_1 C_M - k_4 C_{R_\cdot}^2 = 0 \rightarrow C_{R_\cdot} = ((k_1/k_4) \cdot C_M)^{1/2}$$

$$dC_M/dt = -k_1 C_M [1 + (k_2/k_1) \cdot R_\cdot] = k_1 C_M [1 + k_2/k_1 \cdot ((k_1/k_4) \cdot C_M)^{1/2}]$$

$$dC_M/dt = -k_1 C_M [1 + (k_2/(k_1 k_4))^{1/2} \cdot M^{1/2}]$$

k_1 étant faible (énergie d'activation E_{a1} très élevée) $1 \rightleftharpoons 2 \xrightarrow{k_2} 3$ $(k_1 k_4)^{1/2} \approx k_2 / (k_1 k_4)^{1/2}$

d'où $dC_M/dt = -k_2 \cdot (k_1/k_4)^{1/2} \cdot C_M^{3/2} = -k' \cdot C_M^{3/2}$ ordre 3/2

$k' = k_2 \cdot (k_1/k_4)^{1/2}$ Constante de vitesse apparente

Chapitre III : Cinétique des réactions catalytiques

La vitesse d'une réaction chimique s'exprime dans les mêmes unités que la productivité, dans le développement d'un procédé industriel, on cherche à augmenter la vitesse du procédé ; hors température et concentration, il existe deux manières d'accélérer les transformations chimiques :

- **La catalyse (catalyseur) ➡ réduit les besoins en énergie**
- L'activation photochimique (lumière) ➡ apporte de l'énergie

Ce qui représente une grande importance en industrie par une économie de temps et d'énergie et intervient également dans les processus biochimiques fondamentaux.

III-1 : Généralités

- Mécanisme de la catalyse :

La vitesse d'une réaction est liée à la **fréquence des collisions efficaces** entre les réactifs, on 'a **deux façons d'accélérer une réaction** :

- **augmenter l'énergie cinétique des molécules en élevant la température**
- **abaisser l'énergie d'activation en utilisant un catalyseur spécifique**
- Caractéristique de l'action catalytique

Le catalyseur est non consommé dans la réaction

- peut être recyclé, agit en quantité très faible
- ne modifie pas les conditions thermodynamiques mais seulement cinétiques
- la catalyse est sélective : on peut accélérer sélectivement une réaction quand plusieurs réactions sont possibles

- Les différents types de catalyse

1- catalyse homogène : Le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.

2- catalyse hétérogène : Le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs.

3- catalyse enzymatique : le catalyseur est une enzyme.

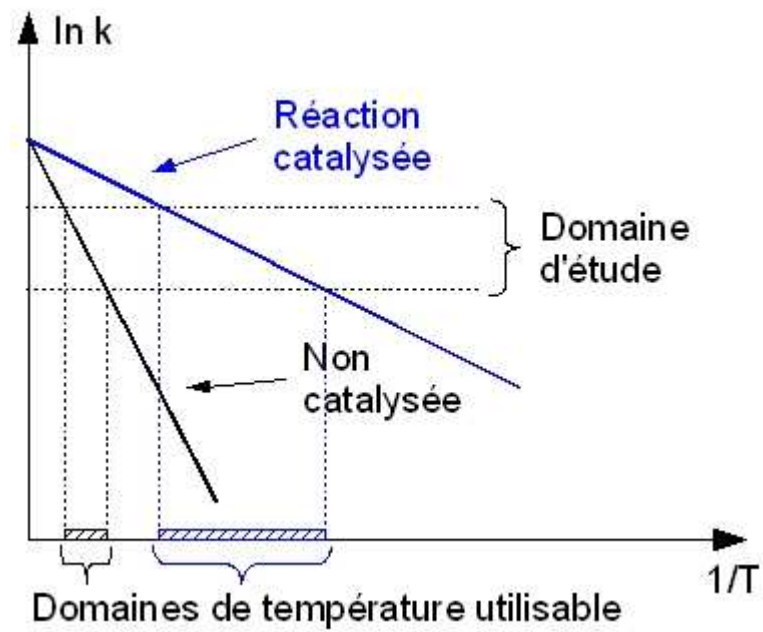
III-1.1 définitions

Catalyseur : Substance qui **accélère une réaction sans être consommée**, les réactifs en présence du catalyseur passeront par la formation d'un autre complexe activé (en se combinant au catalyseur) ayant une énergie d'activation plus basse E_2

III-1.2 : Influence du catalyseur sur la vitesse de réactions

Le catalyseur influence seulement sur la constante de vitesse en diminuant l'énergie d'activation, mais il n'a aucun effet sur la constante d'équilibre. Donc l'action du catalyseur réside dans la réduction de la barrière énergétique que la réaction doit vaincre pour aboutir aux produits :

$$r_i = -dC_i/dt = k(E).f(C_i, C_j).$$



sous l'effet de l'augmentation de la température, la constante de vitesse k d'une réaction augmente

loi d'Arrhenius

$$k = k_0 e^{-E_a / R \cdot T}$$

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / R \cdot T$$

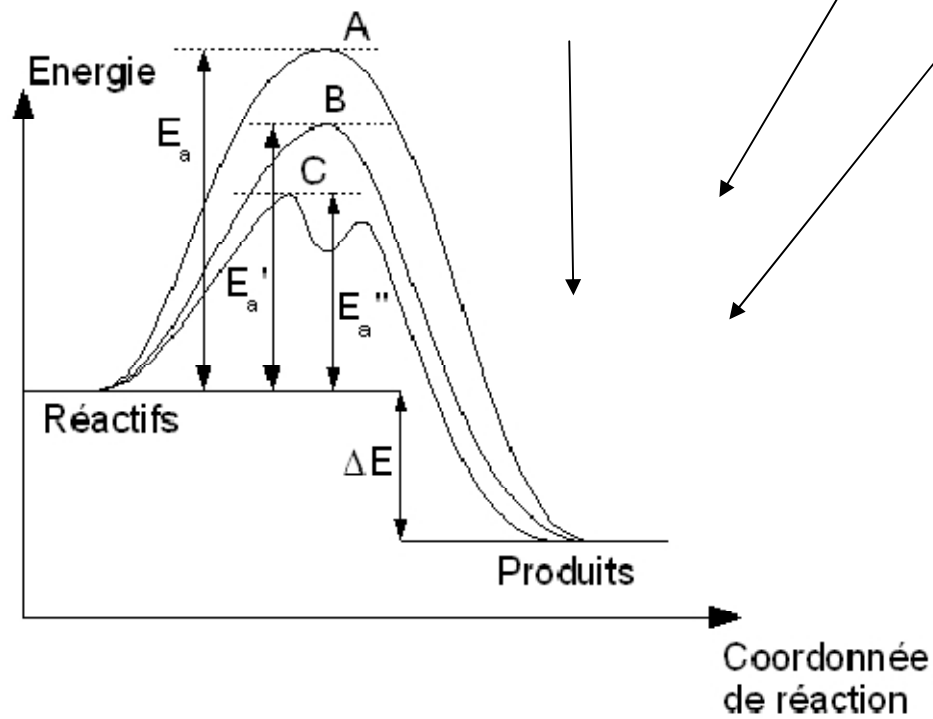


On peut donc travailler à une température plus faible.

Réaction catalysée avec modification

du nombre d'étapes

Réaction catalysée sans modification du nombre d'étapes



A est un complexe activé sans catalyseur, B et C complexes activés en présence de catalyseur.

Les réactifs en présence du catalyseur passeront par la formation d'un autre complexe activé (en se combinant au catalyseur) ayant une énergie d'activation plus basse $E''_a < E'_a < E_a$

III-1.3 : Activité d'un catalyseur

Selon Ostwald, l'activité catalytique peut s'écrire : $a = k/C$

a est l'activité du catalyseur et C sa concentration.

$$a = RT \ln r_0 / r$$

r_0 : vitesse de la réaction non catalysée.

r : vitesse de la réaction catalysée.

Il y'a une autre forme analogue à la première:

$$a = (\eta/m) \cdot 100\%$$

η : rendement en produit désiré

m : masse du catalyseur utilisé.

III-1.3 : Sélectivité d'un catalyseur

La sélectivité est liée à une notion relative entre rendement en produits désirés et en produits indésirables, donc on doit définir/ à quelle substance clef on doit exprimer la sélectivité

Exemple : Dismutation du toluène



T : toluène, B : Benzène, X : Xylène

Cette réaction est accompagnée d'une autre réaction qui consiste à la dismutation des trois isomères du xylène : $2X \rightarrow T + \text{TMB}$

TMB : triméthylbenzène.

La sélectivité/à la formation des xylènes est donnée par le rapport molaire benzène/ xylène

$$S_X = B/X$$

La sélectivité pour la formation des triméthylbenzène est :

$$S_{\text{TMB}} = \text{TMB}/X$$

III-2 : Catalyse homogène

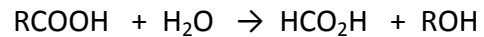
En catalyse homogène, on rencontre tous les types de réactions déjà étudiée en cinétique formelle. Du point de vue catalytique, on peut les classées en trois grandes familles :

- 1- Les réactions auto-catalytiques
- 2- Les réactions acido-basiques
- 3- Les réactions enzymatiques

III-2.1 : réactions auto-catalytiques

C'est un produit ou un intermédiaire qui joue le rôle de catalyseur. Dans le cas d'un intermédiaire il est difficile de mettre en équation un comportement cinétique (concentration inaccessible). Le cas le plus facile est celui où le produit final joue le rôle de catalyseur.

Exemple : Hydrolyse de l'isopropylformiate



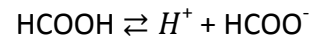
$n_0 - n_0x$

n_0x

n_0x

R est le groupement isopropyl et ROH l'isopropanol

HCO₂H, acide formique qui lui-même donne naissance à des protons en solution et joue aussi le rôle de catalyseur :



La constante d'équilibre de dissociation de cet acide est : $K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCOO}^-}}{C_{\text{HCOOH}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}}{n_0x} = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{n_0x}$

Car la concentration en proton et en anion est la même.

Par ailleurs : $r = -\frac{d(C_0 - C_0x)}{dt} = C_0 \frac{dx}{dt} = k C_{\text{ester}} \cdot C_{\text{eau}}$

L'eau est en excès, donc C_{eau} reste constante et il joue le rôle de solvant. Donc la réaction précédente peut être schématisée par :



$C_0 - C_0x$

D'où $r = -\frac{d(C_0 - C_0x)}{dt} = C_0 \frac{dx}{dt} = k C_{\text{ester}} \cdot C_{\text{H}^+} = k C_0 (1-x) C_{\text{H}^+} = k C_0 C_{\text{H}^+} (1-x)$

$$\Rightarrow dx/dt = k C_{H^+}(1-x) = k'(1-x) \quad k' = k C_{H^+} \text{ constante globale apparente.}$$

$$\Rightarrow \int \frac{dx}{1-x} = k' dt \Rightarrow \ln(1/(1-x)) = k't$$

Relation qui nous permet de suivre l'évolution de la conversion en fonction du temps.

III-3 : Catalyse homogène acido-basique

Le rôle catalytique du solvant est important par l'action des ions qu'il génère dans le milieu (proton et anion associé).

Catalyse acide : Si la vitesse de la réaction $r \nearrow$ lorsque le $pH \searrow \Rightarrow$ catalyse par les protons

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du catalyseur HA au substrat X :



Catalyse basique : Si dans un solvant donné, une réaction est favorisée par des espèces capables de fixer un proton (HO^- , RO^- , NH_3 etc.....) elle sera l'objet d'une catalyse basique.

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du substrat XH à une base B :



III-3.1 : Application de la catalyse acide dans le solvant eau

III-3.1.1 Cas d'un acide faible HA :

$$K_{exp} = k_{H_2O} \cdot C_{H_2O} + k_H^+ \cdot C_{H_3O^+} + K_{HA} \cdot C_{HA}$$

$k_{H_2O} \cdot C_{H_2O} = k_0$ constante de vitesse spontanée, mesurée en absence d'acide

III-3.1.1 Cas d'un acide fort HA :

L'acide est totalement dissocié $\longrightarrow C_{HA} \longrightarrow 0$

$$\text{D'où : } K_{\text{exp}} = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_0 + k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Si l'action catalytique du solvant amphotère H_2O est négligeable devant celle de l'acide fort, alors

$$k_{\text{exp}} = \cancel{k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} + k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \cancel{k_0} + k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\longrightarrow \text{Log } k_{\text{exp}} = \text{Log } k_{\text{H}^+} + \text{Log } C_{\text{H}_3\text{O}^+} \longrightarrow \text{Log } k_{\text{exp}} = -\text{Log } k_{\text{H}^+} - \text{Log } C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$= \text{Cte} + \text{pH}$$

Et si k_0 n'est pas négligeable lorsque le pH augmente, $k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ devient faible devant k_0 et la constante de vitesse devient égale à k_0

III-3.2 : Application de la catalyse basique dans l'eau

$$\text{III-3.2.1 Base forte : } k_{\text{exp}} = k_{\text{HO}^-} \cdot C_{\text{HO}^-} = k_{\text{HO}^-} \cdot 10^{-14} / C_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{Produit ionique de l'eau} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

$$\longrightarrow \text{Log } k_{\text{exp}} = -14 + \text{Log } k_{\text{HO}^-} - \text{Log } C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$= \text{Cte} + \text{pH}$$

III-3.3 : Catalyse acido-basique généralisé : Activation par les acides et les bases

L'agent catalytique est soit l'ion hydroxyle OH^- , soit l'ion hydronium H^+

$$k = k_0 + k_H \cdot C_{\text{H}^+} + k_{\text{HO}^-} \cdot C_{\text{HO}^-}$$

non catalysée
catalysée par les protons
catalysée par les ions

Dans la dissociation de l'eau on a : $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = k_e \approx 10^{-14}$ produit ionique de l'eau

$$k = k_0 + k_H \cdot C_{\text{H}^+} + k_{\text{HO}^-} \cdot k_e / C_{\text{H}^+} = (1/C_{\text{H}^+}) [C_{\text{H}^+} (k_0 + k_H C_{\text{H}^+}) + k_{\text{HO}^-} \cdot k_e] = y / C_{\text{H}^+}$$

$$\rightarrow \ln k = -\ln C_{\text{H}^+} + \ln y = \text{Ph} + \ln y$$

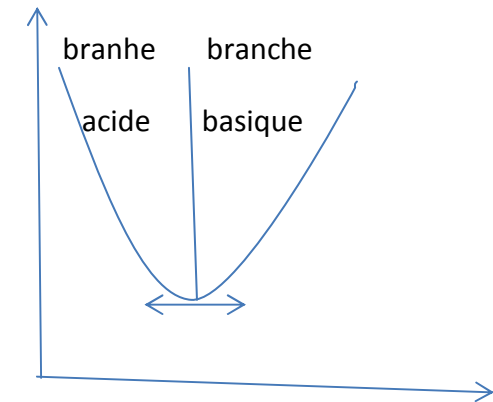
$$dk/dC_{\text{H}^+} = k_H - k_{\text{HO}^-} \cdot k_e / (C_{\text{H}^+})^2 = 0 \text{ Ph} = -\ln C_{\text{H}^+} \text{ Ph}$$

On considère que la vitesse de la réaction non catalysée est négligeable devant celle de la réaction catalysée

$$\rightarrow k_0 \ll k_H \text{ et } k_0 \ll k_{\text{HO}^-}$$

Branche acide : $k \approx k_H \cdot C_{\text{H}^+} \rightarrow \ln k = \ln k_H + \ln C_{\text{H}^+} = \ln k_H - \text{Ph}$

Branche basique : $k \approx k_{\text{HO}^-} \cdot C_{\text{OH}^-} \rightarrow \ln k = \ln k_{\text{HO}^-} \cdot C_{\text{OH}^-} = \ln k_{\text{HO}^-} \cdot C_{\text{H}^+} / k_e = \text{Ph} + \ln(k_{\text{HO}^-} \cdot k_e)$



III-4: Catalyse enzymatique

Représente une importance industrielle et fondamentale, c'est un exemple de catalyse homogène réalisé par un composé ni acide ni basique appelé enzyme.

La majorité des réactions biologiques sont catalysés par ces substances particulières qui sont des macromolécules thermolabiles protéiques, classe de catégorie de catalyseurs organiques qui possède une activité catalytique et une

sélectivité par rapport à certaines réactions et une possibilité de convertir uniquement les molécules qui s'y incrustent géométriquement. Ces substances (Enzymes) résultent de la polycondensation d'acide α-aminés de type $\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$. Ces réactions se caractérisent par une concentration très faible en **enzyme E** par rapport à celle du réactif dénommé **substrat S**.

III-4.1 : Mode de mise en œuvre

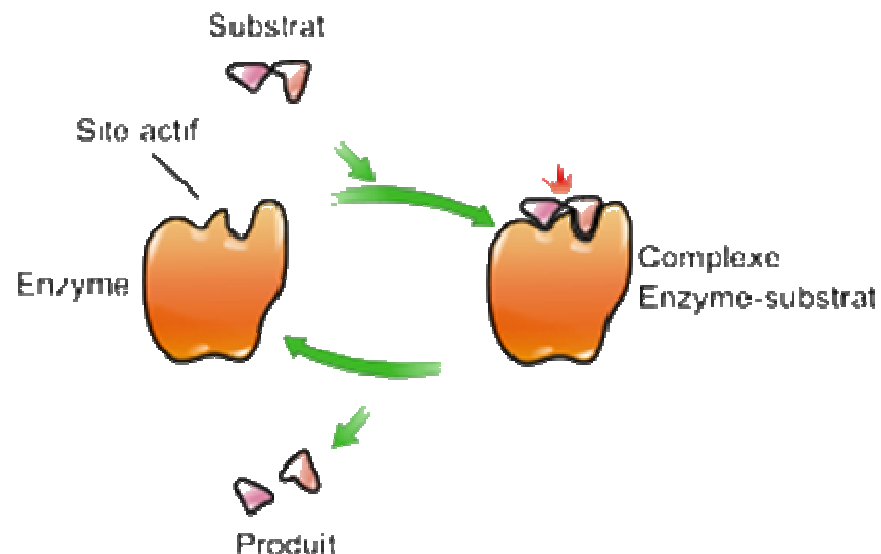
Selon Lewis :

Une substance pouvant accepter une paire d'électron (électrophile) \Rightarrow Acide

Une substance pouvant céder une paire d'électron (nucléophile) \Rightarrow Base

La présence de sites donneur-accepteur dans une substance permet la naissance de centres (sites) actifs qui sont à la base de la plus part des réactions chimiques et biochimiques. Le substrat doit avoir une forme convenable pour venir occuper une place bien déterminée dans l'enzyme

(site actif) \rightarrow naissance substrat. La molécule de reconnaît le site actif et des liaisons + ou – fortes. groupements



d'un complexe enzyme-substrat à transformer vient s'y fixer (s'incruster) par Les sites actifs sont des fonctionnels OH, N-C,....etc.

- Enzyme : Protéine ou acide nucléique qui contient un site actif où se fixe le substrat (réactif) et où s'opère sa transformation en produit.
- Site actif : Il retrouve son état initial après libération des produits
 - spécifique de la réaction qu'il catalyse
- Les réactions catalysées peuvent être inhibées

III-4.2 : Utilisation des enzymes

Enzymes **solubles** (milieu homogène) \implies Application des lois de la catalyse homogène.

Enzyme **insoluble** (immobilisation de l'enzyme sur un support solide (milieu hétérogène \implies Application des lois de la catalyse hétérogène.

III-4.3 : Théorie de Michaelis

L'enzyme **E** forme un complexe intermédiaire **ES** avec le substrat **S**

k_1

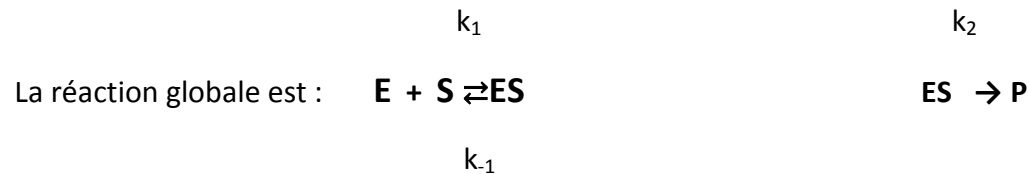
E + S \rightleftharpoons ES établissement d'un \rightleftharpoons rapide qui donne naissance à un complexe ES

k_{-1}

k_2

Se complexe se transforme lentement en produits : **ES \rightarrow P**

C'est l'étape la plus lente qui impose sa cinétique au processus, $k_1 > k_2$, donc la vitesse de la réaction est la vitesse de formation du produit : $r = dC_P/dt = k_2 \cdot C_{ES}$



Le bilan de matière de l'enzyme s'écrit : $(C_{E0})_{\text{initiale}} = (C_E)_{\text{Libre}} + (C_{ES})_{\text{Combiné}} \longrightarrow C_E = C_{E0} - C_{ES}$

On applique l'AEQS à ES qui est une substance intermédiaire ; en régime stationnaire, on a : $dC_{ES}/dt = 0$, cad $C_{ES} = \text{cte}$

$$dC_{ES}/dt = k_1 C_E \cdot C_S - k_{-1} C_{ES} + k_2 C_{ES} = k_1 (C_{E0} - C_{ES}) C_S - k_{-1} C_{ES} + k_2 C_{ES} = 0$$

$$\longrightarrow k_1 C_{E0} C_S - k_{-1} C_{ES} - k_{-1} C_{ES} + k_2 C_{ES} = 0$$

$$\longrightarrow (k_1 C_S + k_{-1} + k_2) C_{ES} = k_1 C_{E0} C_S \implies C_{ES} = k_1 C_{E0} C_S / [k_1 C_S + (k_{-1} + k_2)] = C_{E0} C_S / [C_S + (k_{-1} + k_2) / k_1] = C_{E0} C_S / (K_M + C_S)$$

$$K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1 \text{ (Constante de Michaelis-Menten), alors } r = dC_P/dt = k_2 \cdot C_{ES} = k_2 \cdot C_{E0} C_S / (K_M + C_S)$$

Cas limites : On peut considérer deux cas limites

- Faibles valeurs de C_S : $C_S \ll K_M \implies K_M + C_S \approx K_M$ soit $r = k_2 / K_M \cdot C_{E0} \cdot C_S = k' \cdot C_S$ Ordre 1 / S
- Grandes valeurs de C_S : $C_S \gg K_M \implies K_M + C_S \approx C_S$ soit $r = k_2 \cdot C_{E0}$ Ordre 0 / S

La vitesse est dans ce cas indépendante de la concentration du substrat puisqu'il est en grand excès :

$$\text{alors } C_S \gg K_M \text{ et } K_M / C_S \approx 0 \longrightarrow r = k_2 \cdot C_{E0} C_S / (K_M + C_S) = k_2 \cdot C_{E0} / (K_M / C_S + 1) \approx k_2 \cdot C_{E0} = r_{\text{max}}$$

La vitesse tend donc vers une limite r_{max} et son expression générale peut alors se mettre sous la forme :

$$r = r_{\text{max}} \cdot C_S / (K_M + C_S) \approx (r_{\text{max}} / K_M) \cdot C_S$$

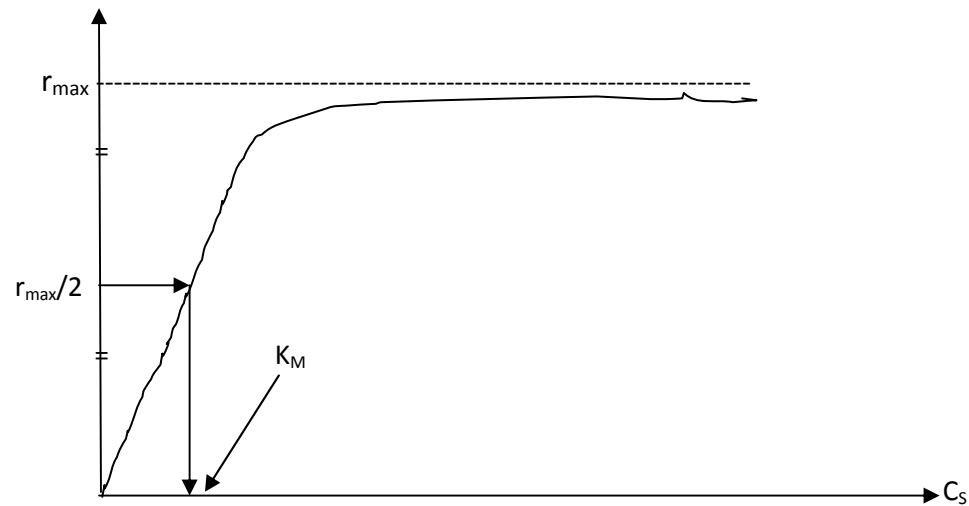
III-4.3.1 : Détermination expérimentale de la constante de Michaelis-Menten

Si on dispose de la variation de r en fonction de C_S , on a deux méthodes pour l'estimation de K_M :

a- Courbe de Michaelis-Menten : Si C_S est en grand excès,

$$r = k_2 \cdot C_{E0} C_S / (K_M + C_S) = k_2 \cdot C_{E0} / (K_M / C_S + 1) \approx k_2 \cdot C_{E0} = r_{\max} \quad \text{Alors :} \quad r = r_{\max} / (1 + K_M / C_S)$$

Etat stationnaire



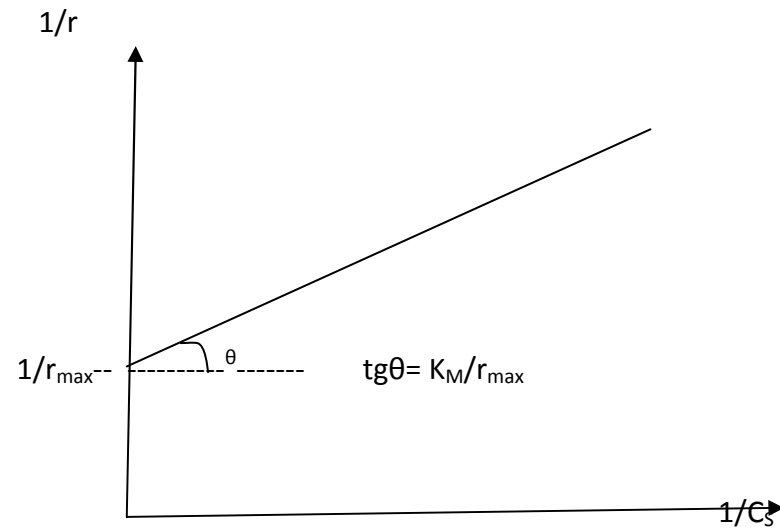
Variation de la vitesse r d'une réaction enzymatique en fonction
de la concentration C_S en substrat (modèle de Michaelis-Menten)

La constante K_M est la valeur de C_S lorsque $r = r_{\max}/2$. L'asymptote à la courbe nous permet de déterminer r_{\max} $\rightarrow r_{\max}/2 \rightarrow K_M = C_S$

b- Droite de Lineweaver-Burk

$$r = r_{\max}/(1 + K_M / C_S) \implies 1/r = 1/r_{\max} + (K_M/r_{\max}) 1/C_S$$

$$= b + a x$$

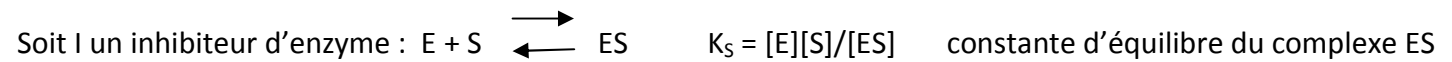


Variation de $1/r$ en fonction de $1/C_S$ (Droite de Lineweaver-Burk)




$$\text{OAO} \implies 1/r_{\max} \implies r_{\max}$$

$$\text{Tg}\theta = K_M / r_{\max} \implies K_m = \text{tg}\theta \cdot r_{\max}$$

III-4 : Inhibition de l'activité enzymatique





- L'inhibiteur I  l'activité enzymatique  la vitesse de la réaction enzymatique 
- En se liant à l'enzyme un inhibiteur peut :
 - 1- Empêcher la fixation de S au site actif de l'enzyme
 - 2- Provoquer une déformation du site actif (notamment à l'état de transition) et rendre l'enzyme moins active (voir inactive)
- L'affinité de I pour E est traduite par la constante d'équilibre d'inhibition K_i

$K_i = [I]$ pour laquelle la moitié des sites actifs enzymatique est occupée.

+ K_i est petit, + l'affinité de I pour E est grande.

Inhibiteur idéal : forte affinité (K_i petit) pour E est forte et forte sélectivité (K_s/K_i élevé)

III-4.1 : Différents types cinétiques d'inhibiteurs d'enzymes

Inhibiteurs réversibles :

Liaison covalente ou non covalente peu stable de l'inhibiteur à l'enzyme (complexes EI, ESI)

L'inhibition est réversible, l'enzyme n'est pas irréversiblement inhibée.

On rencontre les cas suivants :

- 1- Inhibiteurs compétitifs.

2- Inhibiteurs incompétitifs (et inhibition par excès de substrat)

3- Inhibiteurs non compétitifs purs.

4- Inhibiteurs non compétitifs mixtes.

Inhibiteurs irréversibles :

Liaison covalente (ou non covalente) stable de l'inhibiteur à l'enzyme (complexe EI).

L'inhibition ne peut être levée (inactivation c.a.d l'enzyme est irréversiblement inhibée. (Marqueurs d'affinité, Inhibiteurs suicides ou mécanistiques).

Cas particulier : inhibiteurs dits à interaction lente et /ou à forte affinité (inhibition non covalente mais quasi-irréversible).

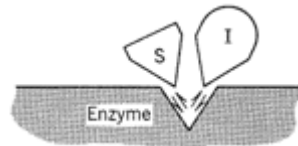
III-4.1.1- Inhibition réversible : généralités et cinétique

Inhibition compétitive

→ Fixation réversible exclusive

→ Différents modèles de l'inhibition compétitive :

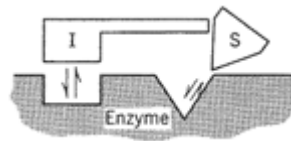
a- Modèle classique : S et I ont le même site de fixation



S et I sont en compétition pour l'occupation du site actif de part leur analogie de structure.

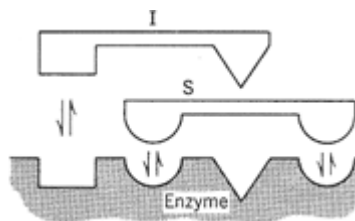
b- Modèles alternatifs : les sites de fixation de S et I sont distincts

1 -



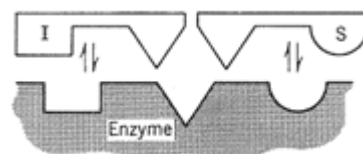
L'encombrement stérique de I empêche la fixation de S

2-



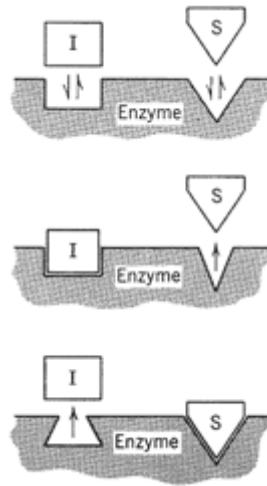
Les sites de fixation de S et I se recouvrent

3-



S et I ont un groupe en commun qui se fixe sur un 3^{em} site

4-



La fixation de I induit un changement de conformation de l'enzyme qui déforme ou masque le site de fixation de S et inversement

Devoir : A remettre le jour de l'examen

(Exercice 1, 2 et 3)

Exercice 1 :

Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s)

- 1- La stœchiométrie d'une réaction chimique détermine les proportions suivant lesquelles réagissent ou se forment les différents constituants.
- 2- La stœchiométrie d'une réaction chimique se traduit par une équation de bilan qui indique les nombres de moles consommées et produites
- 3- La constante de vitesse dépend du temps, des concentrations et de la température
- 4- La relation qui lie k et la température est la loi d'Arrhenius
- 5- La constante de vitesse décroît quand la température augmente
- 6- L'approximation de l'état quasi-stationnaire s'applique à un intermédiaire réactionnel
- 7- Dans le cas d'une réaction élémentaire, les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux à leur coefficient stœchiométrique respectif
- 8- Dans le cas d'une série de réactions élémentaires successives, l'étape cinétiquement déterminante correspond à l'étape la plus rapide et elle impose sa vitesse aux étapes suivantes
- 9- Dans le cas d'une réaction autocatalytique, c'est le produit ou un intermédiaire qui joue le rôle de catalyseur

Exercice 2 :

Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s) :

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve transformée chimiquement en fin de réaction.

2-. Un catalyseur peut modifier les conditions thermodynamiques et cinétiques d'une réaction.

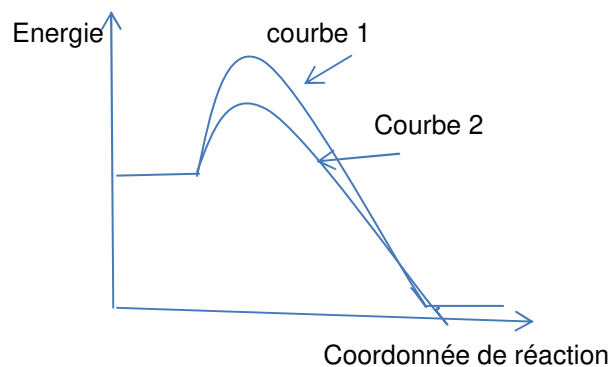
3-. Dans le cas d'une catalyse homogène, la concentration du catalyseur n'influence pas la vitesse de réaction.

4-A partir de la figure suivante représentant l'énergie potentielle d'une réaction en fonction de la coordonnée de réaction, indiquer parmi les propositions suivantes, celle(s) qui est (sont) juste(s)

4-1-. La courbe (1) correspond au profil énergétique d'une réaction élémentaire.

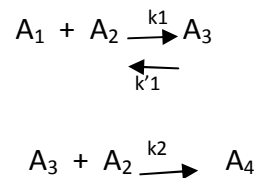
4-2-. La courbe (2) peut correspondre au profil énergétique de la même réaction en présence d'un catalyseur.

3-. L'énergie d'activation est l'énergie minimale nécessaire pour produire une collision efficace.



5-. L'énergie d'activation est l'énergie minimale nécessaire pour produire une collision efficace.

Exercice 3 : Soit la réaction complexe suivante :



1- Que suppose l'approximation des états quasi-stationnaire ?

2- Sachant que les ordres partiels par rapport à chaque substance =1, écrire la vitesse de disparition et d'apparition de chaque substance.

2-1 On appliquant l'AEQS, trouver l'expression de la concentration de A_3 en fonction des concentrations de A_1 et A_2 et des constantes de vitesse.

2-2 Dédurre les expressions de dC_1/dt , dC_2/dt et dC_4/dt en fonction des concentrations de A_1 et A_2 et des constantes de vitesse.

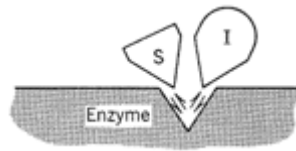
Exercice 4 :

La réaction enzymatique suivante :



E est inhibé par un inhibiteur I, Le substrat S et l'inhibiteur I sont en compétition pour leur fixation sur les sites actifs de l'enzyme E (inhibition exclusive), le complexe ES ne fixe pas I

$$K_S \approx [E][S] / [ES] , \quad K_I = [E][I] / [EI]$$



- 1- Ecrire le mécanisme de la réaction globale
- 2- Ecrire le bilan de l'enzyme et déduire l'expression de $[ES] = f([E]_0, K_S, K_I, [S], [I])$
- 3- Montrer que la vitesse de la réaction r peut se mettre sous la forme:

$$r = d[P]/dt = k_{cat} [ES] = r_{max} \cdot [S] / (K_S^{app} + [S])$$

- 4- Donner les expressions de r_{max} et K_S^{app}
- 5- Expliquer comment on peut par une méthode graphique simple, déterminer r_{max} et K_S^{app}

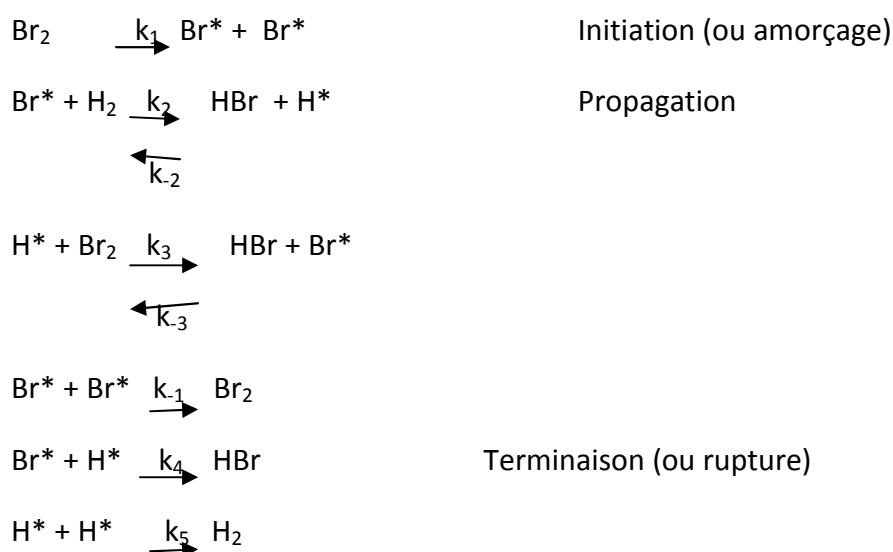
Exercice de TD

Exercice1 : Soit la réaction $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$

L'équation suivante, assez complexe (ordre de réaction en Br_2 égal à 0,5, inhibition par le produit HBr) a été expérimentalement démontrée :

$$r_{\text{HBr}} = d\text{HBr}/dt = a \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{0,5} / (1 + b \cdot C_{\text{HBr}}/C_{\text{Br}_2})$$

Le mécanisme en chaîne proposé ci-dessous permet de l'expliquer :

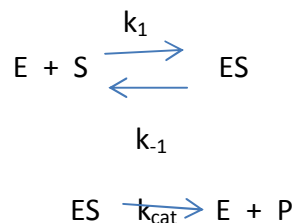


Les espèces Br^* et H^* sont très réactives, sont présente en quantité très petite.

- 1- Ecrire les expressions de $r_{\text{Br}^*} = d C_{\text{Br}^*} / dt$ et $r_{\text{H}^*} = d C_{\text{H}^*} / dt$.
- 2- Déduire C_{H^*} en fonction des constantes de vitesses et des concentrations C_{Br_2} , C_{H_2} et C_{HBr} .
- 3- Montrer que la substitution C_{Br^*} et C_{H^*} dans $d C_{\text{HBr}}/dt$ conduit à l'équation de vitesse trouvée expérimentalement.

Exercice2 :

On étudie la transformation d'un substrat S en produit P catalysé par une enzyme E, le mécanisme proposé est le suivant (modèle de Michaelis-Menten) :

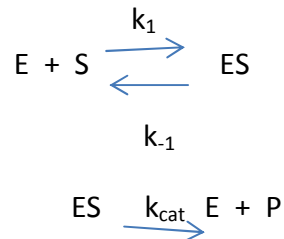


- a- Donner la forme générale de la vitesse de la réaction.
- b- Calculer la vitesse r quand $C_S = 20 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans les conditions suivantes :

$$r_{\max} = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad , \quad K_M = 2 \text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Exercice 3 :

On étudie la transformation d'un substrat S en produit P catalysé par une enzyme E, le mécanisme proposé est le suivant (modèle de Michaelis-Menten) :



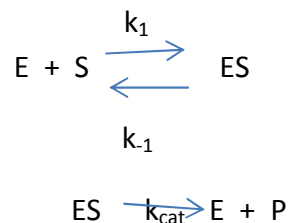
On trouve les vitesses de réactions suivantes pour différentes concentrations en substrat :

$C_{S0}(\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1})$	1	2	4	8	12
$r (\mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	12	20	29	35	40

- 1- Si l'étape de la formation du produit P est la plus longue, écrire l'expression de la forme générale de la vitesse de la réaction r.
- 2- Déterminer la vitesse maximale r_{\max} et la constante de Michaelis-Menten K_M .

Exercice 4 :

On étudie la transformation d'un substrat S en produit P catalysé par une enzyme E, le mécanisme proposé est le suivant (modèle de Michaelis-Menten) :



Pour une concentration globale (initiale) en enzyme $C_{E0} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les vitesses initiales r_0 de disparition du réactif S, ont été mesurées à 15°C dans le solvant acétone pour différentes concentrations C_{S0} :

$C_{S0} (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	600	400	300	200	150	100	50
$r_0 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	4,44	3,85	3,47	2,94	2,56	2,04	1,24

- 1- Montrer que ce résultat est en accord avec les données expérimentales fournies.
- 2- Calculer k_{cat} et la constante de Michaelis-Menten K_M à partir d'une représentation graphique simple.

Exercice 5 :

On considère la réaction $S \rightarrow P$ où S est un substrat qui se transforme en un produit P en présence d'une enzyme E qui agit comme catalyseur. L'expérience montre que la cinétique de la réaction s'exprime par une loi de la forme : $r = a / (1 + b / C_S)$ (1), a et b étant deux paramètres. Le mécanisme réactionnel peut être représenté par le schéma suivant :



ES représente un complexe enzyme-substrat.

- 1- Montrer que l'on a : $r = k_2 C_{E0} / (1 + C_E / C_{ES})$ (1)

C_{E0} est la concentration totale en enzyme libre et enzyme liée au substrat.

- 2- En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaire (AEQS) à ES, montrer que la vitesse r peut se mettre sous la forme (1) avec :

$$a = k_2 C_{E0}$$

$$b = (k_2 + k_{-1}) / k_1.$$

Le paramètre a est souvent appelé r_{\max} , le paramètre b est appelé constante de Michaelis-Menten K_M .

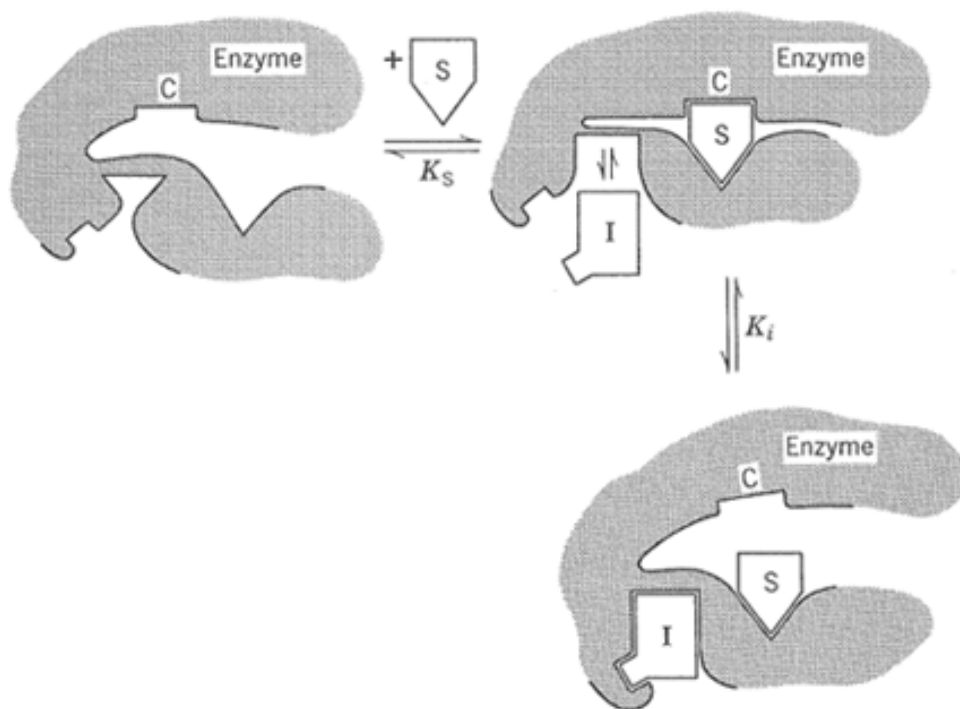
- 3- A quelle condition la constante K_M est égale à la constante de dissociation du complexe ES ?
- 4- Montrer que si le substrat est en excès, la vitesse r tend vers une limite r_{\max} . Donner alors l'expression de sa forme générale.
- 5- On donne les valeurs de la variation de r en fonction de C_S suivantes :

$C_S(\text{mol/l})$	0,1370	0,0995	0,0670	0,0262
$r (\text{mol. L}^{-1}. \text{s}^{-1})$	22,0	20,5	19,0	12,5

Estimer par une méthode graphique simple, la vitesse maximale r_{\max} et la constante de Michaelis-Menten K_M .

Exercice 6 :

Dans l'inhibition incompétitive, l'inhibiteur incompétitif ne se fixe que sur le complexe ES (le site de fixation de I est induit par celle de S) :



$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$$

$$K_S = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

- 1- Ecrire le mécanisme de cette inhibition incompétitive, déduire le bilan de l'enzyme
- 2- Montrer que la vitesse de la réaction est de la forme: $r = r_{\max}^{\text{app}} [S] / (K_S^{\text{app}} + [S])$
- 3- Donner les expressions de r_{\max}^{app} et K_S^{app}
- 4- Expliquer par une méthode graphique simple comment on peut déterminer r_{\max}^{app} et K_S^{app}

Corrigé des exercices de TD

Exercice 1 :

$$1- \frac{dC_i}{dt} = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} r_i$$

$$r_{Br^*} = \frac{dC_{Br^*}}{dt} = 2k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br^*} C_{H_2} + k_{-2} C_{HBr} C_{H^*} + k_3 C_{Br_2} C_{H^*} - 2k_{-1} C_{Br^*}^2 - k_4 C_{Br^*} C_{H^*} = 0 \quad \text{-----}(1)$$

$$r_{H^*} = \frac{dC_{H^*}}{dt} = k_2 C_{Br^*} C_{H_2} - k_{-2} C_{HBr} C_{H^*} - k_3 C_{Br_2} C_{H^*} - k_{-3} C_{HBr} C_{Br^*} - k_4 C_{Br^*} C_{H^*} - 2k_5 C_{H^*}^2 = 0 \quad \text{-----}(2)$$

2- On applique l'AEQS à Br* et H* qui sont des substances intermédiaires :

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{dC_{Br^*}}{dt} = 2k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br^*} C_{H_2} + k_{-2} C_{HBr} C_{H^*} + k_3 C_{Br_2} C_{H^*} - 2k_{-1} C_{Br^*}^2 - k_4 C_{Br^*} C_{H^*} = 0 \\ \frac{dC_{H^*}}{dt} = k_2 C_{Br^*} C_{H_2} - k_{-2} C_{HBr} C_{H^*} - k_3 C_{Br_2} C_{H^*} + k_{-3} C_{HBr} C_{Br^*} - k_4 C_{Br^*} C_{H^*} - 2k_5 C_{H^*}^2 = 0 \end{cases}$$

$k_4 C_{Br^*} C_{H^*}$ et $2k_5 C_{H^*}^2 \longrightarrow 0$ puisque Br* et H* sont présente en quantité très faible

$$\text{Alors : } \begin{cases} \frac{dC_{Br^*}}{dt} = 2k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br^*} C_{H_2} + k_{-2} C_{HBr} C_{H^*} + k_3 C_{Br_2} C_{H^*} - 2k_{-1} C_{Br^*}^2 = 0 \\ \frac{dC_{H^*}}{dt} = k_2 C_{Br^*} C_{H_2} - k_{-2} C_{HBr} C_{H^*} - k_3 C_{Br_2} C_{H^*} + k_{-3} C_{HBr} C_{Br^*} = 0 \end{cases}$$

$$\frac{dC_{Br^*}}{dt} + \frac{dC_{H^*}}{dt} = 2k_1 C_{Br_2} - k_2 C_{Br^*} C_{H_2} + k_2 C_{Br^*} C_{H_2} - 2k_{-1} C_{Br^*}^2 = 0$$

$$\Rightarrow 2k_1 C_{Br_2} - 2k_{-1} C_{Br^*}^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad Br^* = (k_1/k_{-1})^{1/2} C_{Br_2}^{1/2}$$

$$\frac{dC_{H^*}}{dt} = k_2 C_{Br^*} C_{H_2} - k_{-2} C_{HBr} C_{H^*} - k_3 C_{Br_2} C_{H^*} + k_{-3} C_{HBr} C_{Br^*} = 0$$

$$= (k_2 C_{H_2} + k_{-3} C_{HBr}) C_{Br^*} - (k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}) C_{H^*} = 0$$

$$\Rightarrow C_{H^*} = (k_2 C_{H_2} + k_{-3} C_{HBr}) C_{Br^*} / (k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2})$$

Si on néglige $k_{-3} C_{HBr}$ devant $k_2 C_{H_2}$, alors : $C_{H^*} = k_2 C_{H_2} C_{Br^*} / (k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2})$

$$\text{Alors } C_{H^*} = k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} C_{Br_2}^{1/2} C_{H_2} / (k_{-2} C_{HBr} + k_3 C_{Br_2})$$

3-

Exercice 2 :



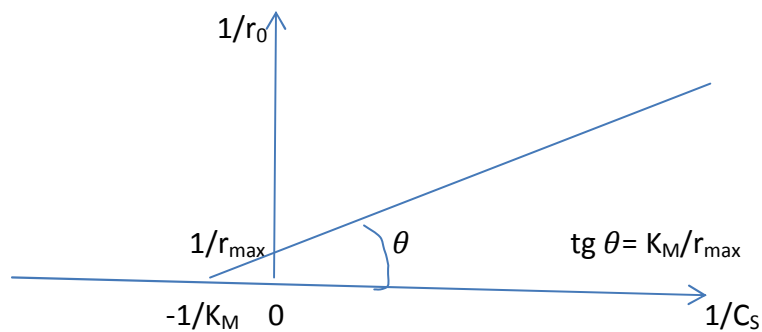
$$r = d[\text{P}]/dt = k_{\text{cat}} [\text{ES}] = k_{\text{cat}} C_{\text{E0}} \cdot C_{\text{S}} / (C_{\text{S}} + K_{\text{M}}) = r_{\text{max}} \cdot C_{\text{S}} / (C_{\text{S}} + K_{\text{M}})$$

$$\begin{aligned}
 \longrightarrow r &= r_{\text{max}} / (1 + K_{\text{M}}/C_{\text{S}}) = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} / (1 + 2 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1} / 20 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}) \\
 &= 91 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Exercice3:



- 1- $r = d[\text{P}]/dt = k_{\text{cat}} [\text{ES}] = k_{\text{cat}} C_{\text{E0}} \cdot C_{\text{S}} / (C_{\text{S}} + K_{\text{M}}) = r_{\text{max}} \cdot C_{\text{S}} / (C_{\text{S}} + K_{\text{M}}) = r_0$
- 2- $1/r_0 = (C_{\text{S0}} + K_{\text{M}}) / r_{\text{max}} \cdot C_{\text{S0}} = 1/r_{\text{max}} + (K_{\text{M}}/r_{\text{max}}) \cdot 1/C_{\text{S0}}$
- 3- On trace $1/r_0 = f(1/C_{\text{S0}})$



On extrapole la droite jusqu'à l'intersection avec l'axe des X

La lecture donne : $1/r_{\text{max}} = 0,02 \longrightarrow r_{\text{max}} = 50 \mu\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$-1/K_{\text{M}} = -0,31 \longrightarrow K_{\text{M}} = 3.2 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Ou bien on utilise $\text{tg } \theta = K_{\text{M}}/r_{\text{max}} \longrightarrow K_{\text{M}}$

Exercice 4 :

- 1- L'étape la plus longue est la réaction de formation du produit P, donc elle impose sa cinétique aux autres étapes et la vitesse de la réaction globale est donc:

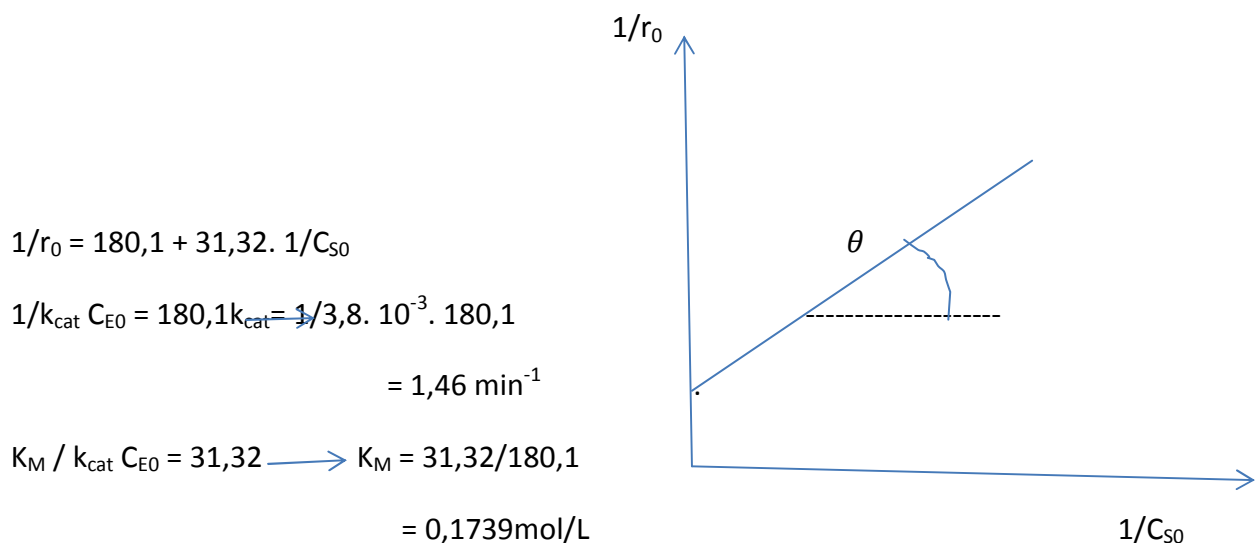
$$r = d\text{P}/dt = k_{\text{cat}} C_{\text{ES}} = k_{\text{cat}} C_{\text{E0}} C_{\text{S}} / (C_{\text{S}} + K_{\text{M}})$$

Or, et d'après le mécanisme, la vitesse d'apparition de P est égale à la vitesse de disparition de S. alors: $r = r_0 = k_{cat} C_{ES} = k_{cat} C_{E0} C_S / (C_S + K_M) = k_{cat} C_{ES} = k_{cat} C_{E0} C_{S0} / (C_{S0} + K_M)$

$$\Rightarrow 1/r_0 = (C_{S0} + K_M) / k_{cat} C_{E0} C_{S0} = 1/k_{cat} C_{E0} + K_M / k_{cat} C_{E0} \cdot 1/C_{S0}$$

On trace $1/r_0 = f(1/C_{S0})$

On trouve une droite d'équation: $1/r_0 = 180,1 + 31,32 \cdot 1/C_{S0} \Rightarrow$ résultat en accord avec les données expérimentales fournies



Autre méthode:

On détermine l'ordonnée à l'origine $OAO = 1/k_{cat} C_{E0} \xrightarrow{k_{cat}}$

On détermine $\tan \theta = K_M / k_{cat} C_{E0} \xrightarrow{K_M = k_{cat} C_{E0} \cdot \tan \theta}$

Exercice5:



1- $r = dC_P/dt = k_2 C_{ES}$

Bilan de l'enzyme : $C_{E0} = C_E + C_{ES} \Rightarrow C_{E0} / (C_E + C_{ES}) = 1$

D'où : $r = dC_P/dt = k_2 C_{ES} \cdot C_{E0} / (C_E + C_{ES}) = k_2 C_{E0} / (1 + C_E/C_{ES})$

2- Application de l'AEQS à ES qui est une substance intermédiaire $\Rightarrow dC_{ES}/dt = 0$

$$\longrightarrow dC_{ES}/dt = k_1 C_E C_S - k_{-1} C_{ES} - k_2 C_{ES} = 0 \longrightarrow k_1 C_E C_S - (k_{-1} + k_2) C_{ES} = 0$$

$$\longrightarrow C_{ES} = k_1 C_E C_S / (k_{-1} + k_2) \\ = C_E C_S / (k_{-1} + k_2) / k_1 = C_E C_S / K_M$$

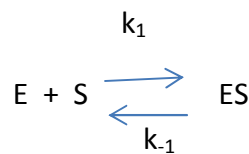
Donc: $r = k_2 C_{E0} / (1 + C_E / C_{ES}) = k_2 C_{E0} / (1 + C_E / (C_E C_S / K_M)) = k_2 C_{E0} / (1 + K_M / C_S)$

$$= a / (1 + b / C_S)$$

$$a = k_2 C_{E0} = r_{\max}$$

$$b = (k_2 + k_{-1}) / k_1 = K_M \quad \text{constante de Michaelis-Menten}$$

3-



$$\text{Constante de formation} = C_{ES} / C_E \cdot C_S$$

$$K_{\text{form}} = k_1 / k_{-1}$$

$$\text{Constante de dissociation} = C_E \cdot C_S / C_{ES}$$

$$K_{\text{diss}} = k_{-1} / k_1$$

$$K_{\text{diss}} = k_{-1} / k_1$$

$$K_M = (k_2 + k_{-1}) / k_1 = K_M$$

$$K_{\text{diss}} = K_M \text{ si } k_{-1} / k_1 = (k_2 + k_{-1}) / k_1 = k_2 / k_1 + k_{-1} / k_1 \longrightarrow k_2 / k_1 \longrightarrow 0 \text{ soit } k_2 \ll k_1$$

4-

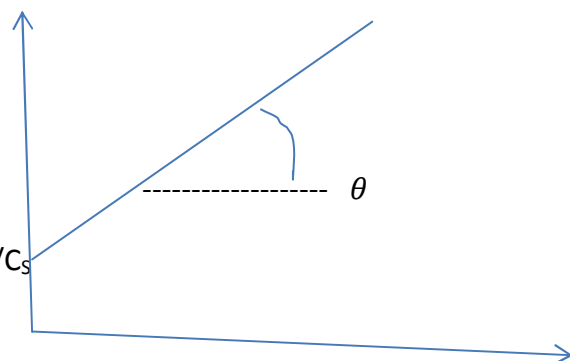
Si le substrat S est en excès, $1 + K_M / C_S \approx 1$ et $r = k_2 C_{E0} / (1 + K_M / C_S) \longrightarrow r = r_{\max} = k_2 C_{E0}$

$$\longrightarrow r = r_{\max} / (1 + K_M / C_S) = r_{\max} \cdot C_S / (K_M + C_S)$$

5- $1/r$

On trace $1/r = f(1/C_S)$

$$1/r = 1/r_{\max} + (K_M / r_{\max}) \cdot 1/C_S \quad 1/r_{\max} \quad 1/C_S$$

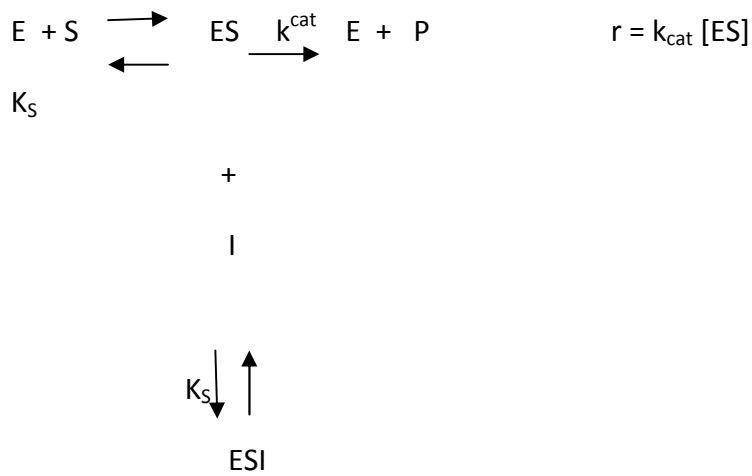


$$1/r_{\max} \approx 0,04 \longrightarrow r_{\max} = 25 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Pente} = \tan \theta = K_M / r_{\max} \approx 10^{-3} \longrightarrow K_M = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Exercice 6 :

1-



Si $[S] \gg K_S$: $[E]_0 = [ES] + [ESI]$

$$r_{\max}^{app} = k_{cat} ([E]_0 - [ESI]) < r_{\max}$$

2-

$$\left\{ \begin{array}{l}
 [E]_0 = [E] + [ES] + [ESI] \\
 K_i = [ES][I] / [ESI] \rightarrow [E] = K_S[ES] / [S] \implies [E]_0 = K_S[ES] / [S] + [E] + [ES][I] / K_i \\
 K_S = [E][S] / [ES] \rightarrow [ESI] = [ES][I] / K_i = (1 + K_S / [S] + [I] / K_i) [ES]
 \end{array} \right.$$

Soit: $[ES] = [E]_0 / ((1 + K_S/[S] + [I] / K_i)) = [E]_0 / (1 + [I]/K_i) ((1 + K_S/[S] / (1+[I]/K_i)))$

$$= [E]_0 [S] / ((1+[I]/K_i) ([S] + K_S/[S] / (1+[I]/K_i)))$$

L'étape de formation de P est la plus longue, alors la vitesse de la réaction s'écrit :

$$\begin{aligned}
 r &= d[P]/dt = k_{cat} [ES] = k_{cat} [E]_0 / ((1 + K_S)/[S] + [I] / K_i)) \\
 r &= k_{cat} [E]_0 [S] / ((1+ [I] / K_i) ([S] + K_S/(1+ [I] / K_i))) \\
 &= (r_{\max} / (1+ [I] / K_i)) [S] / (K_S (1+ [I]/K_i + [S])) \\
 &= r_{\max}^{app} [S] / (K_S^{app} + [S])
 \end{aligned}$$

3-

$$r_{\max}^{\text{app}} = r_{\max} / (1 + [I] / K_i)$$

$$K_S^{\text{app}} = K_S (1 + [I] / K_i)$$

4-

$$1/r = (K_S^{\text{app}} + [S]) / r_{\max}^{\text{app}} \quad [S] = 1/r_{\max}^{\text{app}} + (K_S^{\text{app}} / r_{\max}^{\text{app}}) \cdot 1/[S]$$

On trace $1/r = f(1/[S])$

$$\text{OAO} = 1/r_{\max}^{\text{app}} \Rightarrow r_{\max}^{\text{app}}$$

$$\text{tg} \theta = K_S^{\text{app}} / r_{\max}^{\text{app}}$$

$$\Rightarrow K_S^{\text{app}} = r_{\max}^{\text{app}} \cdot \text{tg} \theta$$

