

# Rappels thermodynamique - cinétique

## Thermodynamique

**Bioénergétique** (chaleur, forme dégradée d'énergie) : aptitude à fournir du travail

⇒ Importance en biologie des transformations d'une forme d'énergie en une autre forme d'énergie (électrique, mécanique, osmotique,...)

En physique, chimie, biologie, tout se conforme à 2 principes :

- L'énergie totale de l'univers est constante
- L'entropie de l'univers augmente

**Entropie** : synonymes de désordre, perte d'information

L'énergie s'écoule du soleil (fusion nucléaire) vers le monde végétal (photosynthèse) et du monde végétal vers le monde animal (assimilation).

On spécifie les variations de grandeurs énergétiques (fonctions ou équations d'état)

En biologie, importance de l'**énergie libre de Gibbs G** (= utilisable)

Relation liant les deux principes :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

**H** : enthalpie

**S** : entropie

**T** : température absolue en Kelvin

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$K, K_{eq}, T, R$  sont des constantes

**Réaction exergonique**, à  $\Delta G < 0$ , se réalise spontanément dans le sens considéré

⇒ Thermodynamiquement possible

**Réaction endergonique**, à  $\Delta G > 0$ , ne se réalise pas isolément dans le sens considéré

⇒ Thermodynamiquement impossible

**ATP** : principale « monnaie d'échange » énergétique de la cellule

Il existe des composés encore plus « énergétiques » (importance du phosphore)

Il existe une différence dans le contenu énergétique entre produit initial et produits d'hydrolyse

**Oxydation** : perte d'électrons (un oxydant est donc un accepteur d'électrons)

**Réduction** : gain d'électrons (un réducteur est donc un donneur d'électrons)

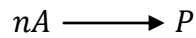
Toute dégradation (catabolisme: glycolyse, lipolyse, protéolyse) **fournit de l'ATP**.

Toute biosynthèse **consomme de l'ATP**.

En principe, indépendance des phénomènes thermodynamiques par rapport au temps

## Cinétique

Dépendance d'une transformation par rapport au temps, notion de vitesse



$$v = \frac{d(P)}{dt} = k(A)^n$$

$n$  : ordre global de réaction

- $n = 0$ ,  $v = k$  (constante),  $k$  en  $M.t^{-1}$
- $n = 1$  (ordre 1),  $v = k(A)^1$ ,  $k$  en  $t^{-1}$
- $n = 2$  (ordre 2),  $v = k(A)^2$ ,  $k$  en  $M^{-1}.t^{-1}$

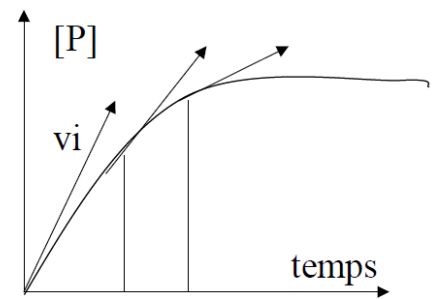
La constante de vitesse  $k$  est en réalité un paramètre variable avec la température (loi d'Arrhénius).

Pour des réactions autres que d'ordre 0, la vitesse de réaction diminue avec le temps car le produit initial voit sa concentration diminuer.

La vitesse à l'instant  $t$  est donnée par la pente de la tangente.

$v_i$  (vitesse initiale) correspond à la tangente de pente maximum, pour  $t = 0$

En enzymologie, on n'utilise que les vitesses initiales.



La **loi d'Arrhénius** rend compte de la variation des constantes de vitesse en fonction de la température.

$$k = A. e^{-\Delta G_a / RT^2}$$

$A$  est un paramètre qui tient compte de l'agitation thermique dont dépend la fréquence des chocs inter moléculaires.

*Relation empirique*

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta G_a}{RT^2} \quad ; \quad \frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta G_a}{RT^2}$$

À une variation  $dT$  de température correspond une variation de  $k$  telle que :

$$d(\ln k) = \frac{\Delta G_a. dT}{RT^2}$$

Si  $dT = T_2 - T_1$ ,  $T_1$  et  $T_2$  étant les températures pour lesquelles les constantes de vitesse sont respectivement  $k_1$  et  $k_2$

$$d(\ln k) = \ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta G_a (T_2 - T_1)}{R. T_1. T_2}$$