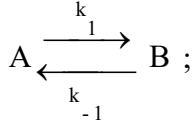


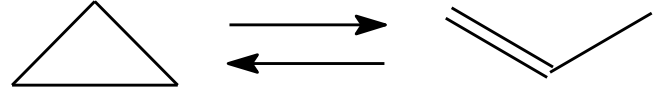
## Cours S2PC.2 : Étude cinétique de mécanismes réactionnels, catalyse

### Réactions élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système

- Résolution cinétique pour des réactions opposées d'ordre 1 :



**Exemple :**



Réaction directe :  $r_1 = k_1 [A]$

Réaction inverse :  $r_{-1} = k_{-1} [B]$

- Vitesse volumique :  $v = \frac{d\xi_V}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$  et  $v = r_1 - r_{-1} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$

Bilan molaire :	A	=	B	
à t = 0	a		0	(concentration en mol.L <sup>-1</sup> )
à t	a - ξ <sub>V</sub>		ξ <sub>V</sub>	(concentration en mol.L <sup>-1</sup> )
à t <sub>équilibre</sub>	a - (ξ <sub>V</sub> ) <sub>eq</sub>		(ξ <sub>V</sub> ) <sub>eq</sub>	(concentration en mol.L <sup>-1</sup> )

- À l'équilibre, la composition du mélange réactionnel ne varie plus en fonction du temps :

$$v = 0 = \frac{d\xi_V}{dt} \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = 0 = \frac{d[B]}{dt}$$

$$v = 0 = k_1 [A]_{eq} - k_{-1} [B]_{eq} \Leftrightarrow \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 = K^\circ = \text{cste. d'équilibre}$$

$$\text{avec } [A]_{eq} = a - (\xi_V)_{eq} \text{ et } [B]_{eq} = (\xi_V)_{eq} \Rightarrow k_1 (a - (\xi_V)_{eq}) = k_{-1} (\xi_V)_{eq} \quad (\xi_V)_{eq} = \frac{k_1 \times a}{k_1 + k_{-1}}$$

$$v = \frac{d\xi_V}{dt} = k_1 (a - \xi_V) - k_{-1} \xi_V = k_1 a - (k_1 + k_{-1}) \xi_V$$

- Équation cinétique :  $\Rightarrow \frac{d\xi_V}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left( \frac{k_1 a}{k_1 + k_{-1}} - \xi_V \right) = (k_1 + k_{-1}) ((\xi_V)_{eq} - \xi_V)$

$$\Rightarrow \frac{d\xi_V}{((\xi_V)_{eq} - \xi_V)} = (k_1 + k_{-1}) dt$$

que l'on peut intégrer entre (t = 0, ξ<sub>V</sub> = 0) et (t, ξ<sub>V</sub>) :

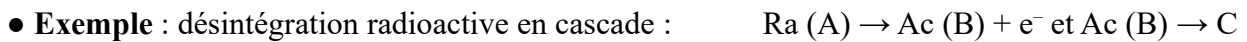
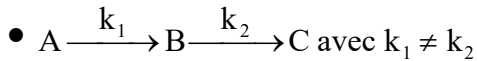
$$\Rightarrow \ln \left( \frac{(\xi_V)_{eq}}{((\xi_V)_{eq} - \xi_V)} \right) = (k_1 + k_{-1}) t = \ln \left( \frac{[A]_0 - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} \right) = \ln \left( \frac{[B]_{eq} - [B]_0}{[B]_{eq} - [B]} \right)$$

- Dans le cas général :  $\alpha A + \beta B \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \gamma C + \delta D$ , l'écriture de l'équation cinétique est toujours possible, mais son intégration peut poser des problèmes. Par contre, on peut contourner la difficulté mathématique par une résolution numérique avec Python.

Si les réactions sont élémentaires, on retrouve néanmoins la relation de Guldberg-Waage :

$$\frac{[C]_{eq}^\gamma \cdot [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha \cdot [B]_{eq}^\beta} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \quad ; \text{ avec } K_1 = K^\circ = \text{constante d'équilibre.}$$

## Réactions successives d'ordre 1



• Vitesses de disparition de A et de formation de B et C :

$$v_d(A) = -\frac{d[A]}{dt} = r_1 = k_1[A] \quad (a)$$

$$v_f(B) = \frac{d[B]}{dt} = r_1 - r_2 = k_1[A] - k_2[B] \quad (b)$$

$$v_f(C) = \frac{d[C]}{dt} = r_2 = k_2[B] \quad (c)$$

• La conservation de la matière s'écrit :

$$a = [A] + [B] + [C] \quad (d)$$

• Résolution de l'équation différentielle (a) :

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) = a \exp(-k_1 t) \quad (\text{ordre 1})$$

• Résolution de l'équation différentielle (b) :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1 a \exp(-k_1 t)$$

Solution de la forme :  $[B] = [B_1] + [B_2]$  avec  $[B_1]$  solution générale et  $[B_2]$  solution particulière ;

$$[B_1] = \lambda \exp(-k_2 t) \quad (\text{équation sans second membre})$$

$$[B_2] = \mu \exp(-k_1 t) \quad (\text{équation complète})$$

On détermine  $\mu$  en remplaçant  $[B_2]$  dans (b), soit :

$$-\mu k_1 \exp(-k_1 t) + \mu k_2 \exp(-k_1 t) = a k_1 \exp(-k_1 t) \Rightarrow \mu = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}$$

On détermine  $\lambda$  à partir des conditions initiales :

$$\text{à } t = 0 \quad [B]_0 = 0 = \lambda + \mu \Rightarrow \lambda = -\mu \text{ soit : } [B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left( \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right)$$

• Quant à  $[C]$ , on utilise la conservation de la matière (d) :

$$[C] = a \left[ 1 + \frac{1}{k_2 - k_1} \left( k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t) \right) \right]$$

- Calcul de  $t_M$  pour lequel  $[B] = [B]_M$  est maximum :

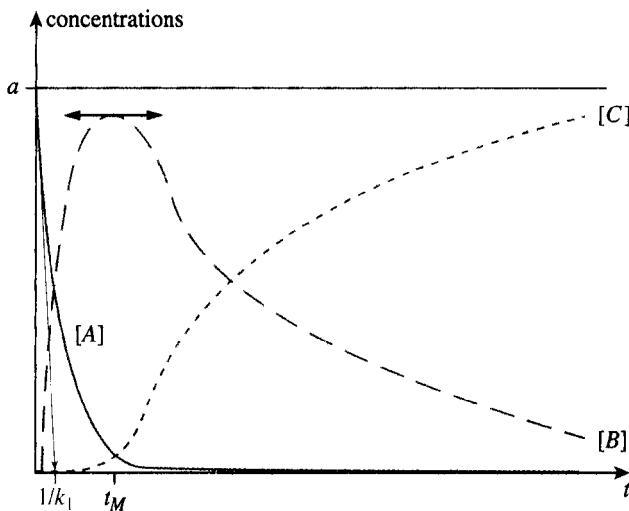
$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \left[ -k_1 \exp(-k_1 t) + k_2 \exp(-k_2 t) \right]$$

$$\Rightarrow t_M = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}$$

$$(b) \Rightarrow [B]_M = \frac{k_1}{k_2} [A]_{t=t_M} = \frac{k_1}{k_2} a \exp(-k_1 t_M)$$

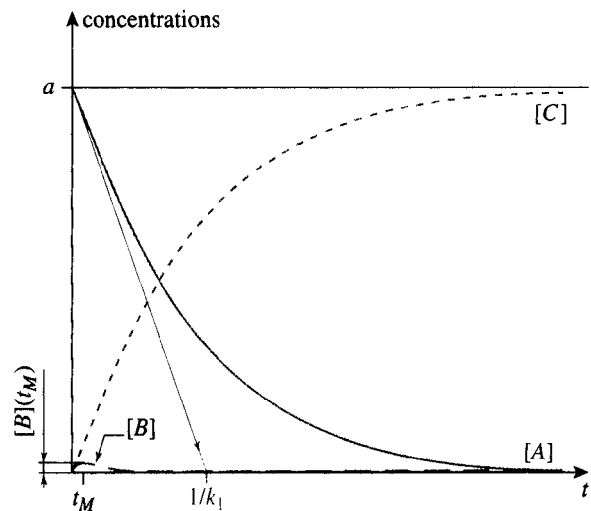
- On peut substituer à cette démarche mathématique par une approche reposant sur une résolution numérique en utilisant python.
- Représentation graphique en fonction des constantes de vitesses relatives des 2 étapes :

**$k_1 \gg k_2$  (IR B est stable)**



Pour  $k_1 \gg k_2$ , la courbe  $[C](t)$  est, pour  $t > t_M$ , pratiquement confondue avec la courbe d'équation  $a(1 - \exp(-k_2 \cdot t))$ .

**$k_2 \gg k_1$  (IR B est instable)**



Pour  $k_2 \gg k_1$ , la courbe  $[C](t)$  est, pour  $t > t_M$ , pratiquement confondue avec la courbe d'équation  $a(1 - \exp(-k_1 \cdot t))$ .  
Le diagramme a été tracé avec  $k_2/k_1 = 100$  ; alors  $t_M \approx 1/(21 \cdot k_1)$  et  $[B](t_M) < a/100$ .

Dans les deux cas  $[B]$  passe par un maximum, mais avec des valeurs très différentes :

- $k_1 \gg k_2$  : la réaction (1) ( $A \rightarrow B$ ) se produit majoritairement au début puis à la disparition de A la réaction (2) ( $B \rightarrow C$ ) l'emporte  $\Rightarrow [B]_{\max} \approx a$ . La cinétique suit deux lois de vitesses différentes avant et après  $t_M$ .

Pour la formation de C, à partir de  $t_M$ , on peut dire que :  $v_f(C) = r_2$  (**étape limitante**) =  $k_2 [B]$ .

- $k_2 \gg k_1$  : tout se passe comme si on avait la seule réaction globale ( $A \rightarrow C$ ).

B est alors un IR instable.

$\Rightarrow [B]_{\max} \ll a$ . On peut dire que :  $v = v_f(C) = r_1$  (**étape limitante**) =  $k_1 [A]$ .

### Étape limitante

Si dans un mécanisme réactionnel constitué de réactions successives, une étape directe est plus lente, elle impose sa vitesse ; on dit que c'est l'étape limitante (ou cinétiquement déterminante).

La réaction directe la plus lente est généralement celle qui possède la plus grande énergie d'activation dans la représentation d'un profil énergétique.

### Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD)

On utilise la vitesse de l'étape limitante pour exprimer la vitesse de la réaction, en général il y a égalité entre les deux vitesses.

### Équilibre rapidement établi (équilibre rapide)

On a un équilibre rapidement établi, lorsque deux réactions élémentaires qui correspondent à la réaction directe et à la réaction inverse d'un même équilibre sont plus faciles/rapides que les étapes élémentaires ultérieures du mécanisme. Dans ces conditions, on peut écrire que les vitesses des étapes directe et inverse de cet équilibre rapide sont égales :  $r_i = r_{-i}$ .

Dans l'exemple suivant, si la première étape est un équilibre rapide et que l'on considère que l'étape 2 est lente AECD ( $k_1$  et  $k_{-1} \gg k_2$ ) :  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

Alors on peut écrire :  $r_1 = r_{-1} \Leftrightarrow k_1 [A] = k_{-1} [B]$

et  $v_f(C) = r_2$  (étape limitante) =  $k_2 [B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]$

### Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) de BODENSTEIN

Dans le cas d'un **IR B instable**, on constate que :

– la concentration de l'IR B est faible et même quasi-constante au cours du temps ;

–  $\frac{d[B]}{dt} = 0$  ou  $\sum_i v_i(B) \times r_i(B) = 0$  avec  $i$  qui décrit les différentes étapes élémentaires du MR.

=> c'est ce qu'on appelle l'approximation de l'état quasi stationnaires (AEQS) de BODENSTEIN que l'on appliquera aux intermédiaires réactionnels instables d'un mécanisme.

### Utilisation de l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

Dans l'exemple suivant, si **B est un IR instable** :  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$

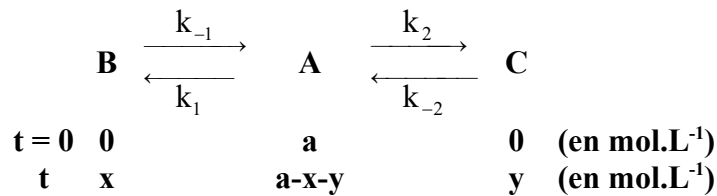
alors on peut écrire :  $r_1 - r_{-1} - r_2 = 0 \Leftrightarrow k_1 [A] - k_{-1} [B] - k_2 [B] = 0$

$\Leftrightarrow [B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$  et  $v_f(C) = r_2 = k_2 [B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]$

### Pour conclure :

- On utilise l'équation de réaction pour exprimer la vitesse de la réaction  $v$  en fonction de la vitesse de disparition d'un réactif ou de la vitesse de formation d'un produit :  $v = \frac{v_d(\text{R})}{|\nu(\text{R})|} = \frac{v_f(\text{P})}{\nu(\text{P})}$
- On utilise les vitesses des étapes élémentaires ( $r_i$ ) pour exprimer la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit :  $v_d(\text{R}) = -\sum_i \nu_i(\text{R}) \times r_i(\text{R})$  ou  $v_f(\text{P}) = \sum_i \nu_i(\text{P}) \times r_i(\text{P})$
- On applique l'AEQS à chacun des IR du mécanisme :  $\frac{d[\text{IR}]}{dt} = 0$  ou  $\sum_i \nu_i(\text{IR}) \times r_i(\text{IR}) = 0$
- Enfin on simplifie le système pour remplacer toutes les concentrations des IR de l'expression de la vitesse de la réaction.

### Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique



Le composé A peut évoluer vers B ou C suivant les réactions équilibrées d'ordre 1, de constantes de vitesse  $k_i$  et  $k_{-i}$  et de constante d'équilibre thermodynamique  $K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$

### Lois de vitesse

dans ce schéma, quatre réactions ont lieu simultanément :

$$r_1 = k_1 [A] = k_1 (a - x - y)$$

$$r_{-1} = k_{-1} [B] = k_{-1} x$$

$$r_2 = k_2 [A] = k_2 (a - x - y)$$

$$r_{-2} = k_{-2} [C] = k_{-2} y$$

$$\text{définition de la vitesse d'apparition de B : } \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1(a - x - y) - k_{-1}x$$

$$\text{définition de la vitesse d'apparition de C : } \frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = r_2 - r_{-2} = k_2(a - x - y) - k_{-2}y$$

On obtient 2 équations à 2 inconnues  $x(t)$ ,  $y(t)$ , différentielles, linéaires, du 1<sup>er</sup> ordre, couplées.

À chaque instant :  $[A] + [B] + [C] = (a - x - y) + x + y = a = \text{constante}$

### Étude au bout d'un temps long ( $t \rightarrow \infty$ ou $t \gg \text{constante de temps du système}$ )

L'équilibre thermodynamique est atteint, les vitesses sont nulles, alors :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_e}{[A]_e} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C]_e}{[A]_e}$$

Donc  $\frac{[B]_e}{[C]_e} = \frac{K_1}{K_2}$ , les concentrations des produits obtenus sont dans le rapport de leur constante thermodynamique ; on dit qu'on obtient majoritairement au bout d'un temps long, le produit thermodynamique (le plus stable dont  $K_i$  est la plus grande).

La réaction est **sous contrôle thermodynamique**.

### Étude au bout d'un temps court ( $t \approx 0$ )

Les concentrations des produits sont encore faibles :  $[B]$  et  $[C] \ll [A]$ , donc :

$$\frac{d[B]}{dt} \approx r_1 = k_1[A] \quad \text{et} \quad \frac{d[C]}{dt} \approx r_2 = k_2[A]$$

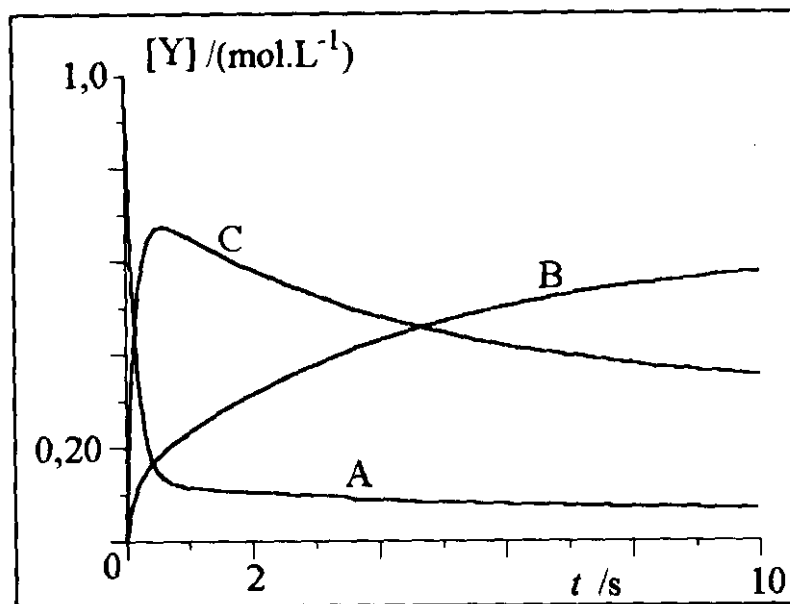
Ainsi  $\frac{d[B]}{d[C]} \approx \frac{k_1}{k_2}$ , c'est-à-dire  $d[B] \approx \frac{k_1}{k_2} d[C]$  et en intégrant au voisinage de  $t = 0$ , et en tenant compte des conditions initiales ( $[B]_0 = [C]_0 = 0$ ), on obtient  $\frac{[B]}{[C]} \approx \frac{k_1}{k_2}$ .

Cette fois on obtient majoritairement au bout d'un temps court le produit cinétique (celui qui se forme le plus rapidement dont  $k_i$  est la plus grande).

La réaction est **sous contrôle cinétique**.

Par exemple, on obtient les courbes suivantes pour :  $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 1 \text{ s}^{-1}$  soit  $k_1/k_2 = 0,2$  et  $K_1 = 10$ ,  $K_2 = 5$  ;  $K_1/K_2 = 2$ . Durée de l'expérience 10 s.

On peut voir que pour  $t < 1 \text{ s}$  on obtient **C** (produit cinétique  $k_2 > k_1$ ), si  $t \gg 1 \text{ s}$  on obtient plutôt **B** (produit thermodynamique  $K_2 < K_1$ )



### Influence de la température sur le produit obtenu à un temps donné

- Si, dans l'exemple précédent, on arrête la réaction à un instant donné  $t_0$  (par exemple  $t_0 = 0,5 \text{ s}$ ) à la température  $T_1$  précédente, on obtiendra majoritairement le produit cinétique C.
- Si la température s'élève à  $T_2 > T_1$ , les constantes de vitesses sont plus grandes et l'équilibre thermodynamique est atteint plus rapidement, donc au même instant  $t_0 = 0,5 \text{ s}$ , le produit obtenu de façon majoritaire sera le produit thermodynamique B.

### Conclusion : Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique.

On peut jouer sur les constantes d'équilibres, le temps et la température de réaction pour obtenir le produit voulu :

– Plus  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  et  $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$  sont grandes, plus le contrôle cinétique l'emporte sur le contrôle thermodynamique, car les réactions inverses deviennent plus difficiles que les réactions directes.

- La durée : le temps est favorable à un contrôle thermodynamique qui finit toujours par s'imposer. Il convient ici de faire une distinction entre les différentes échelles de temps : une durée à notre échelle (le temps par exemple d'une synthèse chimique) n'est pas comparable à une durée dans l'échelle des temps géologiques ; un produit cinétique obtenu en laboratoire peut céder la place au bout de nombreuses années au produit thermodynamique.
- La température : une élévation de température est favorable au contrôle thermodynamique ; en effet, lorsque les valeurs des constantes de vitesse augmentent, les réactions sont accélérées dans un sens comme dans l'autre.
- **Grands temps et/ou haute température de réaction  $\Leftrightarrow$  contrôle thermodynamique ;**
- Petits temps et/ou basse température de réaction  $\Leftrightarrow$  contrôle cinétique.

## Catalyse

- Définitions

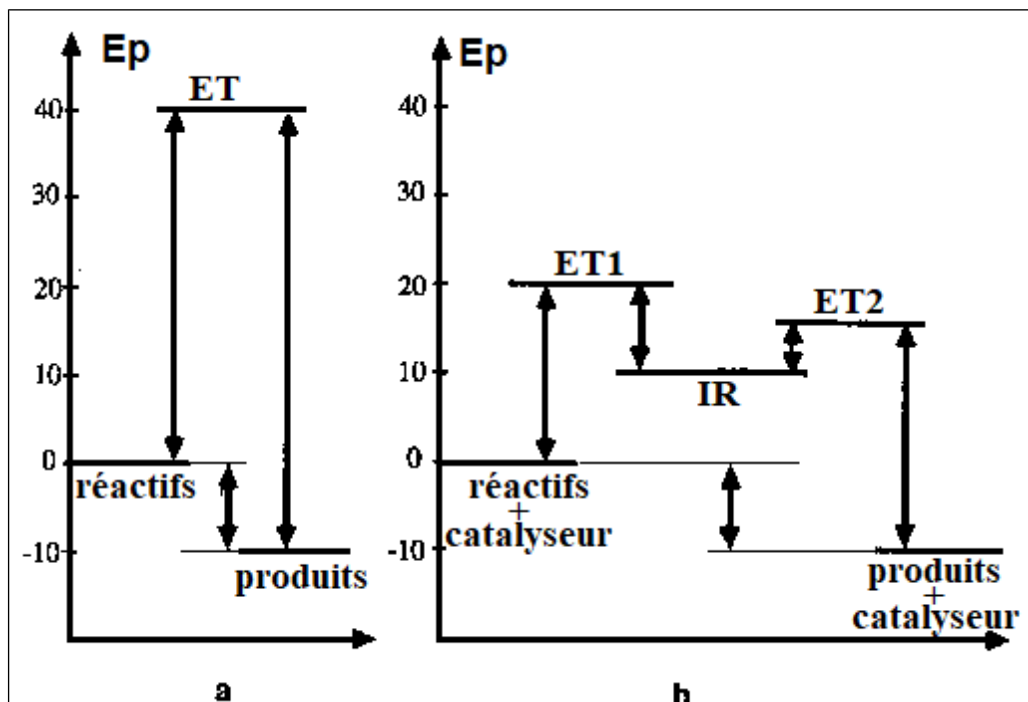
Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique sans être elle-même transformée de façon définitive. Il est néanmoins, bien sur, transformé de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénéré.

La présence du catalyseur dans le milieu réactionnel ne modifie pas l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse.

- Mode d'action d'un catalyseur

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former avec au moins un réactif un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cette intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction est régénéré le catalyseur. Il s'agit donc d'une réaction en séquence fermée.

L'intervention du catalyseur a pour effet de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée.

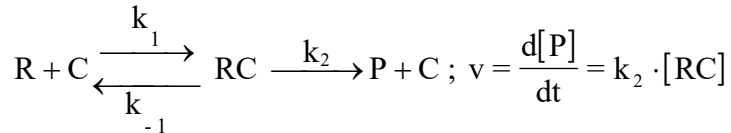


Diagrammes énergétiques pour une réaction non catalysée (a) et catalysée (b).

- Sélectivité d'un catalyseur

Un catalyseur donné ne favorise qu'un type de réaction en diminuant fortement l'énergie d'activation de celle-ci au détriment d'une autre. Un bon exemple est trouvé dans les systèmes biochimiques où un enzyme donné ne favorise qu'une réaction particulière et même parfois ne réagit qu'avec un seul type de substrat.

- Loi cinétique de la réaction catalysée



L'intermédiaire RC correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle, on lui applique l'AEQS :

$$\frac{d[RC]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1 \cdot [R] \cdot [C] - (k_{-1} + k_2) \cdot [RC] = 0$$

$$\Rightarrow [RC] = \frac{k_1 \cdot [R] \cdot [C]}{k_{-1} + k_2} \text{ et } v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [R] \cdot [C]}{k_{-1} + k_2}$$

La vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport au catalyseur, elle est donc proportionnelle à la concentration de catalyseur utilisée.

### Catalyse enzymatique

- Introduction

Enzyme = protéine = polypeptide

Notion de site actif possédant des groupes fonctionnels particuliers et un environnement de stéréochimie bien définie => spécificité de substrat ou de fonction avec possibilité de spécificité stéréochimique.

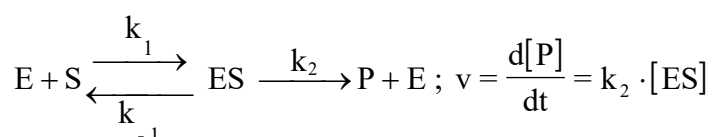
- Modèle de Michaelis et Menten pour une réaction simple

On ne prend en compte qu'un seul substrat et un catalyseur. Expérimentalement la vitesse de la réaction conduit aux résultats suivants :

– la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'enzyme E ;

– la réaction n'admet pas d'ordre par rapport au substrat S ; cependant à très faible concentration de S la réaction est apparemment d'ordre 1 par rapport à S alors qu'à forte concentration de S la vitesse devient indépendante de la concentration de S, ceci correspond à un ordre 0.

On écrit le mécanisme de Michaelis et Menten :





L'intermédiaire ES correspond à un minimum relatif d'énergie potentielle, on lui applique l'AEQS :

$$\frac{d[ES]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1 \cdot [E] \cdot [S] - (k_{-1} + k_2) \cdot [ES] = 0 \Leftrightarrow k_1 \cdot [E] \cdot [S] = (k_{-1} + k_2) \cdot [ES]$$

Les conditions générales sont telles que la concentration du substrat est beaucoup plus grande que celle de l'enzyme au début de la réaction, on peut alors écrire grâce à la conservation de la matière que :  $[E]_0 = [E] + [ES]$ .

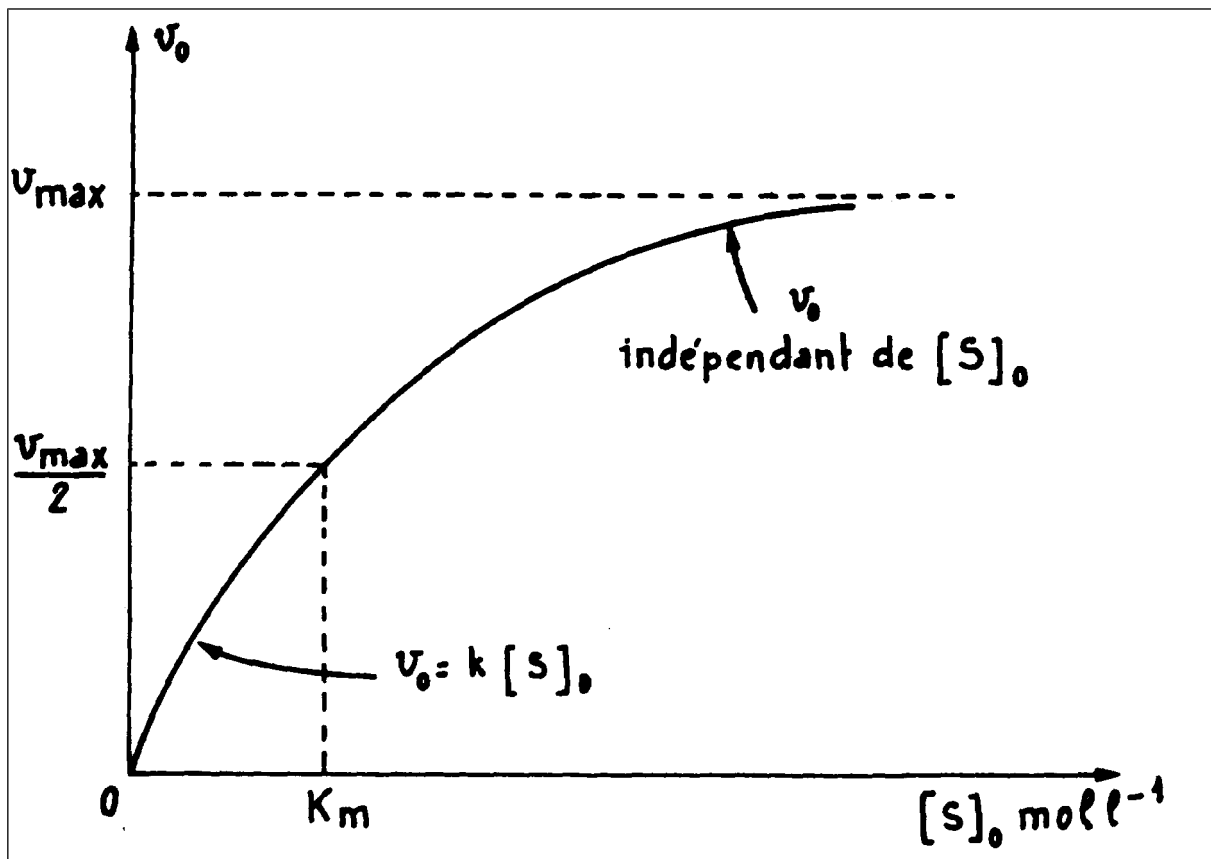
Soit :

$$k_1 \cdot ([E]_0 - [ES]) \cdot [S] = (k_{-1} + k_2) \cdot [ES] \Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1 \cdot [E]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 \cdot [S]}$$

$$v_0 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [E]_0 \cdot [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 \cdot [S]} = \frac{k_2 \cdot [E]_0 \cdot [S]}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) + [S]} = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

$K_m$  est appelée la constante de Michaelis et  $v_{\max}$  représente la limite de la vitesse initiale quand la concentration du substrat augmente.

Lorsque l'on représente la courbe de la variation de la vitesse initiale d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration initiale  $[S]_0$  en substrat on peut théoriquement atteindre  $v_{\max}$  qui représente l'ordonnée de la droite asymptotique et  $K_m$  à  $v_{\max}/2$  sur l'axe des abscisses.

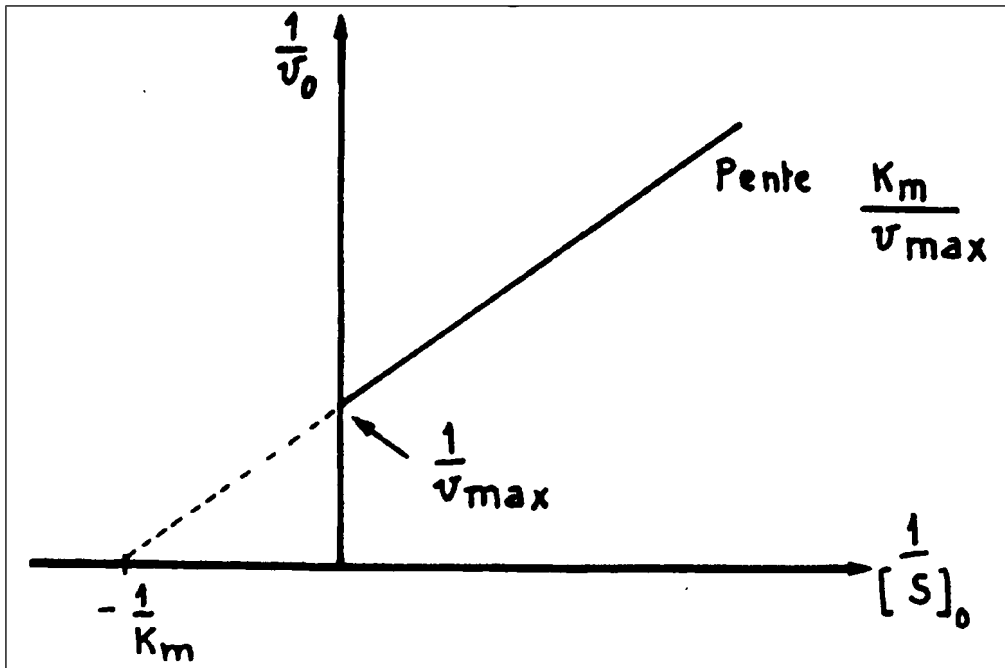


Variation de la vitesse initiale d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration initiale  $[S]_0$  en substrat.

En pratique, il est difficile de travailler à de forte concentration initiale en substrat, on utilise alors différentes méthodes de linéarisation, telle que celle de Lineweaver-Burke.

On représente l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale du substrat  $[S]_0$  :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{v_{max}} \times \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_{max}} \quad \text{avec la pente} = \frac{K_m}{v_{max}} \quad \text{et l'ordonnée à l'origine} = \frac{1}{v_{max}}$$



**Diagramme de Lineweaver-Burke**

Même si une cinétique enzymatique vérifie la forme de la vitesse ci-dessus on ne peut pas être sûr que le mécanisme soit celui de Michaelis et Menten, cela veut dire que la détermination de  $K_m$  et  $v_{max}$  ne peut pas être relié aux constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ .

- Influence de la température et du pH

On ne peut déterminer l'énergie d'activation de l'étape (2) que dans le cas d'une réaction à forte concentration en substrat pour laquelle on détermine  $v_{max}$  à différentes températures.

En principe l'énergie d'activation globale est fortement diminuée alors que le facteur pré-exponentiel n'augmente pas, il peut même diminuer dans certain cas.

Sinon, il existe pour les réactions enzymatiques une température optimale qui représente la compétition entre le phénomène habituel d'augmentation de la vitesse globale avec la température et la dénaturation de l'enzyme et de son site actif lorsque l'on s'éloigne de cette température optimale.

Il en est de même pour le pH qui peut faire varier la composition acido-basique du site actif en protonant ou déprotonant certaines de ses fonctions chimiques qui perdent leur activité.