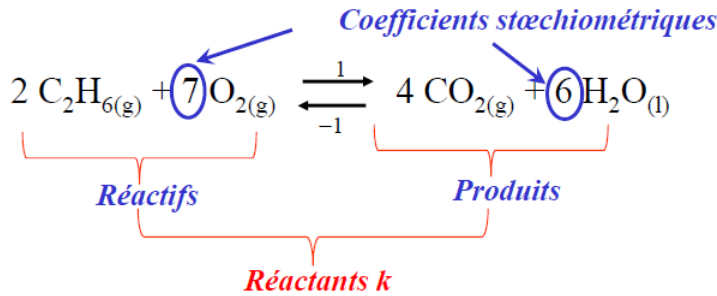


UE1 - Chimie Générale : Cinétique Chimique

Réaction chimique



- Nombres stœchiométriques ν_k peuvent être + ou -
- Avancement de la réaction ξ # degré d'avancement

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

- nbre de moles transformées ou formées = $\nu_k \times \xi$
- $$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

- $dn_A = -a d\xi$
- $dn_B = -b d\xi$
- $dn_C = +c d\xi$
- $dn_D = +d d\xi$

Variation de l'avancement de réaction ξ en

fonction du temps : $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

	$1 A + 2 B$	$\xrightleftharpoons[-1]{1}$	$1 C + 2 D$	
$n_{k,0} :$	n_0	m_0	0	0
$n_{k,t} :$	$n_0 - 1.\xi$	$m_0 - 2.\xi$	$1.\xi$	$2.\xi$

Détermination des vitesses

Vitesse moyenne v_m entre 2 temps : $v_m = \frac{\xi_2 - \xi_1}{t_2 - t_1} \Leftrightarrow$ pente de la droite, s'exprime en mol/temps

Vitesse instantanée d'une réaction v_{inst} à un temps t : $v_{inst} = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \left(\frac{\xi_2 - \xi_1}{t_2 - t_1} \right) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \Leftrightarrow$ tangente de la courbe en ce point

Vitesse spécifique d'une réaction $v_{spé} : v_{spé} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

Vitesse volumique v : $v_t = \frac{1}{\nu_i} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} \Leftrightarrow$ vitesse de réaction spécifique à volume constant en mol/L/temps

Vitesse d'évolution d'une espèce chimique i, ν_i : vitesse d'évolution (apparition ou disparition) d'une espèce chimique $\nu_i = \pm \frac{d[i]}{dt}$; pour les réactifs $\nu_A = -\frac{d[A]}{dt}$; pour les produits $\nu_C = +\frac{d[C]}{dt}$

Vitesse de réaction v : $v = \frac{1}{a} v_A = \frac{1}{b} v_B = \frac{1}{c} v_C = \frac{1}{d} v_D$

Vitesse de réaction v : $v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$ s'exprime en mol/L/s

Détermination expérimentale des vitesses de réaction :

- Composés gazeux : détermination de la pression partielle
- Composés en solution : détermination des concentrations
- Electrolyte : mesure de la conductivité électrique
- Substance chirale : mesure du pouvoir rotatoire
- Utilisation de méthodes spectroscopiques
- Dosage chimique d'un réactif ou d'un produit

Influence de la concentration sur la vitesse d'une réaction

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Équation cinétique :

1 SEUL REACTIF : $v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$

Réaction d'ordre nul : $\alpha=0$ $v=k$ et $[A]_t = [A]_0 - akt$ -ak : pente de la droite ; k en mol/L/s

Réaction d'ordre 1 : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$ et $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - akt$ avec k en temps⁻¹

Temps de demi-réaction $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ et $t_{1/2} = \frac{0.7}{ak}$ avec k en temps⁻¹

Temps de réaction t_x : $t_{1/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{4}{3}$ et $[A]_t = 3/4 [A]_0$

Réaction d'ordre 2 : $\alpha=2$ $[A]_t = \frac{[A]_0}{1+akt[A]_0}$ $t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$ avec k en L/mol/s

α : ordre partiel par rapport à A

β : ordre partiel par rapport à B

$\alpha+\beta$: ordre total

k : constante de vitesse, dépend de la température

SYSTEME A 2 REACTIFS : cas où $[A]_t = [B]_t$ $\alpha = \beta = 1$

$$V = k[A]^2 \text{ et } \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

LOI CINETIQUE EN FONCTION DE L'AVANCEMENT : à t donné : $[A]_t = [A]_0 - \xi \Rightarrow v = k([A]_0 - \xi)^\alpha$

DEGENERESCENCE DE L'ORDRE D'UNE REACTION : $A + B \rightarrow C$ si $[B]_0 \gg [A]_0$ (au moins 10x plus) $[B]_t = [B]_0 = \text{cste}$

$$v = k'[A]_t^\alpha \text{ avec } k' = \text{constante de vitesse apparente} = k[B]_0^\beta \Rightarrow \text{l'ordre apparent est } \alpha$$

Cinétique des réactions élémentaires

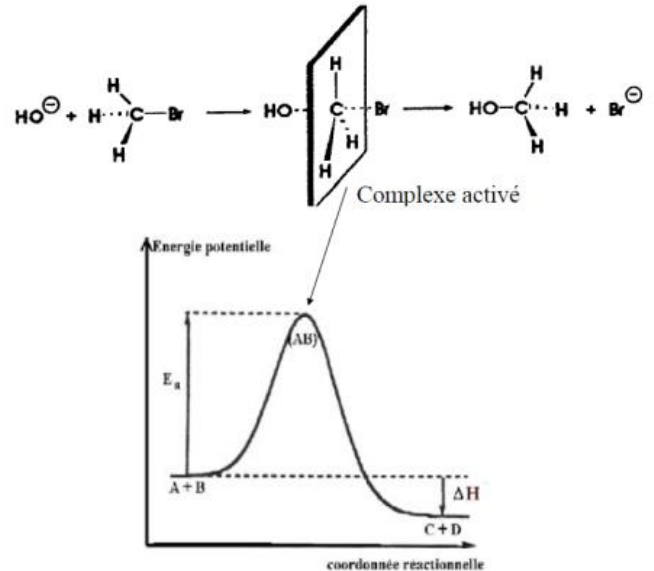
Réaction élémentaire est une réaction se faisant en une seule étape, faisant intervenir uniquement les réactifs

REGLE DE VAN T'HOFF : dans une réaction élémentaire ordres partiels=coefficients stœchiométriques



Inverse pas toujours vrai !

THEORIE DE L'ETAT DE TRANSITION OU DE COMPLEXE ACTIVE :



Loi d'Arrhénius

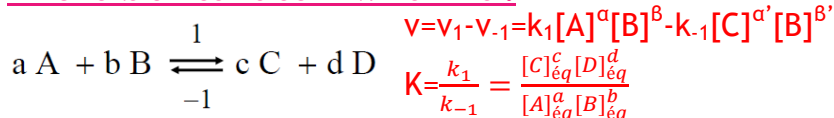
$$k = A_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ ou } \ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

- A_0 est indépendant de la température et a les mêmes unités que k
- E_a = NRJ d'activation et a les mêmes unités que RT
- K augmente avec T

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Cinétique des réactions complexes

REACTIONS OPPOSEES OU RENVERSABLES :



APPROXIMATION EQS LORS DE REACTIONS SUCCESSIVES :

S'il existe un intermédiaire I actif avec $k_2 \gg k_1$

$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

MECANISME SN2 :

S'effectue en une **seule** étape, l'ordre global de la cinétique de réaction est égal à 2

$$v = k[Y]^{-1}[R-X]^1$$

Le profil énergétique d'une SN2, comporte un **maximum** correspondant à un **état de transition** ou **complexe activé**.

MECANISME SN1 :

S'effectue en **2 étapes** :

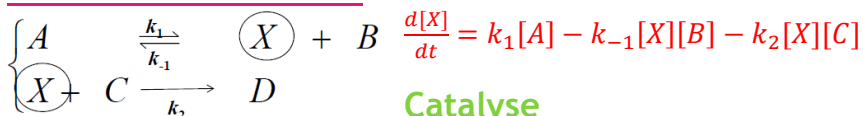
- 1) Coupure de la liaison C-X et formation d'un carbocation
- 2) Formation de la liaison C-Y

L'ordre global est égal à 1 (ordre 1 par rapport à l'halogéné et ordre 0 par rapport au nucléophile), car la **première réaction est lente**.

$$v = k[R-X]^1$$

Le profil énergétique d'une SN1, comporte **2 maxima** correspondant à 2 états de transition distincts.

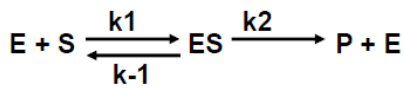
REACTION SUPPLEMENTAIRE :



Catalyse

Un catalyseur est un corps qui **accélère** la vitesse d'une réaction, mais qui **n'est pas consommé** au cours de celle-ci. Il **modifie le profil réactionnel** et entraîne une **diminution de E_a** . On distingue catalyse homogène et catalyse hétérogène (2 phases).

Cinétique enzymatique



Large excès de substrat par rapport à l'enzyme $\Rightarrow [ES] \ll [S]$ mais $[E]_0 = [E] + [ES]$. La deuxième étape est lente et donc cinétiquement déterminante ($k_2 \ll k_1$ et k_{-1}). On peut appliquer l'approximation AEQS.

$$v = \left(\frac{d[ES]}{dt} \right) = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \Rightarrow [ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad \text{la vitesse globale est } v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]}} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}} = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

$$K_M (\text{constante de Michaelis}) = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Si K_M augmente $\Leftrightarrow$ dissociation du complexe ES augmente $\Rightarrow$ affinité du substrat S pour l'enzyme E diminue

K_M traduit l'importance de l'affinité du substrat pour l'enzyme. Cette affinité est d'autant plus grande que la valeur de K_M est petite.

DIAGRAMME DE LINEWEAVER ET BURK

On se base sur l'équation de Michaelis en inverse $1/V = f(1/S)$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \frac{1}{[S]}$$

