

Chapitre 3 : Cinétique

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

$k \rightarrow$ constante de vitesse dépendante UNIQUEMENT de la température

$\alpha, \beta \rightarrow$ ordres partiels

$\rightarrow$ dans une réaction élémentaire les ordres sont égaux aux coefficients stœchiométriques.

- Ordre 0

$$[A] = f(t)$$

$$k = \frac{1}{at}([A]_0 - [A]_t) \text{ en } \underline{\text{mol/L/t}}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

$$[A]_t = [A]_0 - akt$$

- Ordre 1

$\ln[A] = f(t)$ (Exponentielle décroissante pour $[A] = f(t)$)

$$k = \frac{1}{at} \left(\ln \frac{[A]_0}{[A]} \right) \text{ en } \underline{t^{-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0,7}{ak}$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - akt$$

- Ordre 2

$$\frac{1}{[A]} = f(t)$$

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \text{ en } \underline{\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{t}^{-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + akt[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

- Dégénérescence d'ordre :

$$[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow v \approx k'[A]^\alpha \text{ où } k' = k[B]^\beta$$

- Loi d'Arrhénius

$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ avec A facteur de fréquence de collisions ne dépendant pas de la température et ayant les mêmes unités que k

$$\rightarrow \text{Représentation graphique } \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{pente} = -\frac{E_a}{R})$$

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

- Réactions renversables : $A + B \leftrightarrow C + D$

$$v = k_1[A]^\alpha[B]^\beta - k_{-1}[C]^{\alpha'}[D]^{\beta'}$$

$$\text{À l'équilibre, } K_T = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

- Pour une réaction $A + B \xrightarrow{I} C \rightarrow D$
AEQS $\rightarrow I$, très réactif, $[I]$ constante et faible

- Cinétique enzymatique : $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow P$

$$v = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$\text{AEQS pour ES : } [ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

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

$$\rightarrow \text{Asymptote à la courbe} \Rightarrow v_{\max}$$

$$\rightarrow \text{Abscisse pour } v = \frac{v_{\max}}{2} \Rightarrow K_m$$

- Diagramme de Lineweaver et Burk :

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

→ Pente : $\frac{K_m}{v_{max}}$

→ Ordonnée à l'origine : $\frac{1}{v_{max}}$

→ Abscisse à l'origine : $-\frac{1}{K_m}$