

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) $[B]_t=[B]_0=cste$

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

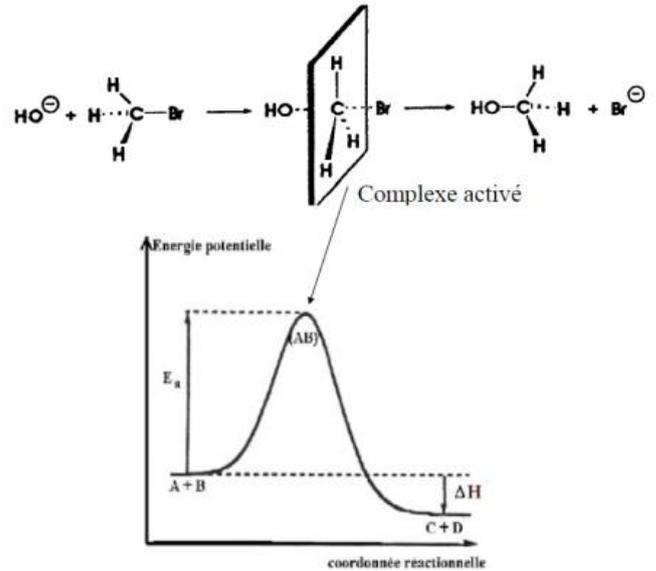
Cinétique des réactions élémentaires

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

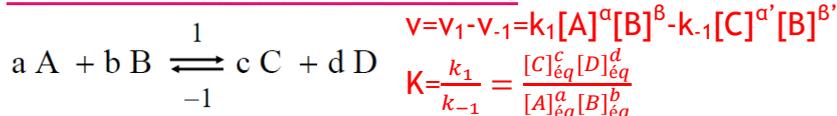
$$k = A_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ ou } \ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

- 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 $k_2 \gg k_1$

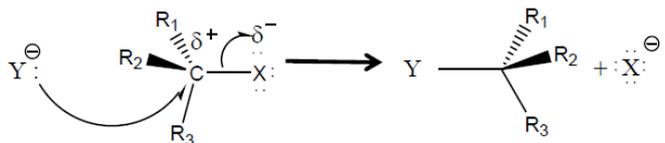
$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

MECANISME SN2 :

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

$$v = k[Y]^\alpha[R-X]^\beta$$

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 :

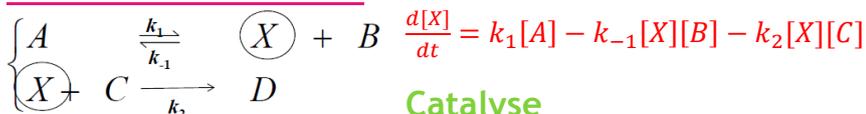
- 1) Coupure de la liaison C-X et formation d'un carbocation
- 2) Formation de la liaison C-Y

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.

$$v = k[R-X]^\alpha$$

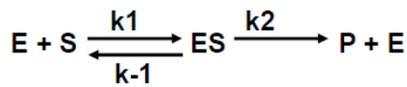
Le profil énergétique d'une SN1, comporte 2 maxima correspondant à 2 états de transition distincts.

REACTION SUPPLEMENTAIRE :



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 $1/V = f(1/S)$

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

