

Mécanismes réactionnels

If it looks like an energy reaction diagram, you're a chemist and your life is over...

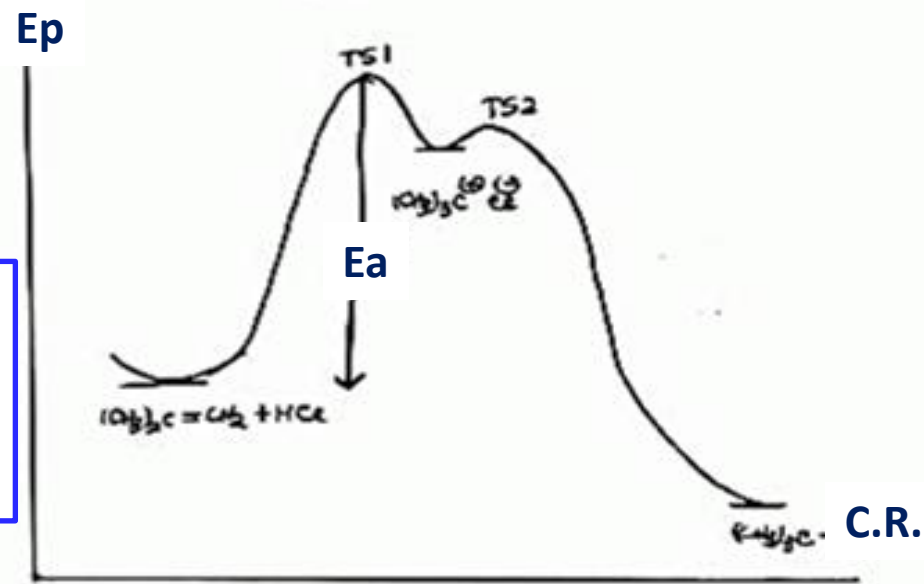
What does this look like to you?



If it looks like a plain hat, you're an adult



If it looks like an elephant being eaten by a boa constrictor, you're still a child at heart



C.4.2 Modélisation microscopique : mécanismes réactionnels et lois de vitesse dans des cas simples

La modélisation, au niveau microscopique, d'une transformation chimique s'appuie sur les mécanismes réactionnels. L'obtention d'une loi de vitesse à partir d'un mécanisme réactionnel est limitée, en première année, aux cas présentant une étape cinétiquement déterminante et permettant d'appliquer l'approximation du pré-équilibre rapide (l'approximation de l'état quasi-stationnaire est abordée dans le programme de deuxième année). Une approche numérique doit ici permettre

de favoriser la réflexion sur les phénomènes plutôt que la technicité calculatoire. Dans ce but, le professeur utilise, et met à disposition des étudiants, des simulations obtenues à partir d'un langage de programmation, afin d'illustrer le modèle de l'étape cinétiquement déterminante et d'identifier les conditions de son utilisation.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, actes élémentaires, intermédiaires réactionnels. Molécularité d'un acte élémentaire et loi de van't Hoff. Profil réactionnel.	Retrouver l'équation de la réaction modélisant la transformation à partir d'un mécanisme réactionnel par stades. Écrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire. Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé sur un profil réactionnel.

Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.

Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires successifs. Notion d'étape cinétiquement déterminante.

Traitement cinétique d'un mécanisme : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation du pré-équilibre rapide.

Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, tracer l'évolution des concentrations par résolution numérique de l'équation différentielle.

Exprimer en termes de concentrations l'égalité des vitesses à l'équilibre dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.

Reconnaître, à partir d'informations fournies, les conditions d'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante ou de l'approximation du pré-équilibre rapide et établir la loi de vitesse de réaction à partir d'un mécanisme réactionnel. Confronter le résultat à la loi de vitesse expérimentale.

C.4.3 Catalyse, catalyseurs

Introduit expérimentalement, l'effet catalytique est modélisé, au niveau microscopique, par un mécanisme réactionnel concurrent présentant des étapes plus nombreuses et plus faciles. L'étude de la catalyse enzymatique est illustrée par des exemples pris dans le domaine du vivant ou d'applications utilisant le biomimétisme, et permet de réinvestir les structures et interactions entre entités chimiques. En ce qui concerne la catalyse enzymatique, seul le mécanisme sans inhibiteur dans le modèle de Michaelis-Menten doit être connu, les autres mécanismes faisant intervenir des inhibiteurs sont fournis pour pouvoir établir la loi de vitesse.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Catalyse d'une transformation, catalyseur.	Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur d'une transformation à l'aide de données expérimentales.
Intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel.	Reconnaître un catalyseur dans un mécanisme réactionnel. Mettre en évidence un effet catalytique par comparaison des profils réactionnels sans et avec catalyseur.
Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat. Modèles de Michaelis-Menten avec et sans inhibiteur.	Établir la loi de vitesse de formation d'un produit dans le cadre du modèle de Michaelis-Menten avec pré-équilibre rapide, les mécanismes avec inhibiteurs étant fournis.

- Une équation de réaction associée à une transformation chimique ne traduit pas la réalité microscopique de la transformation.
- Elle ne permet que de traduire le principe de la conservation de la masse au cours de la réaction.

Grâce à la loi cinétique, on peut modéliser la réalité microscopique par un mécanisme réactionnel.

Équation de réaction	Loi cinétique expérimentale
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{HI}$	Ordre global 2 : $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$	Sans ordre : $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k'[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

Grâce à la loi cinétique, on peut conclure que ces deux réactions ne se produisent pas de la même manière à l'échelle microscopique.

Notion de mécanisme réactionnel et d'actes élémentaires

L'équation d'une transformation chimique, en général, ne représente pas le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire.



La rencontre simultanée de 13 ions et molécules est infiniment peu probable !

Acte élémentaire :

On appelle acte élémentaire une réaction chimique se déroulant au niveau microscopique en une seule étape : les réactifs sont directement transformés en produits (sans formation d'espèces chimiques intermédiaires).

Molécularité d'un acte élémentaire

La **molécularité d'un acte élémentaire** est le nombre de particules de **réactifs** qui participent à l'acte élémentaire.

Un acte élémentaire implique 1, 2 voire 3 (rare!) particules de réactifs (ion, atome, molécule, radical), mais JAMAIS davantage.

1 particule, acte monomoléculaire :
cyclopropane → Propène

2 particules, acte bimoléculaire :
 $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

3 particules (rare), acte trimoléculaire :
 $2 \text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{NOBr}$

Un acte élémentaire traduit une réalité moléculaire (et non molaire), il met en jeu des entités chimiques.

Cela n'a pas de sens de parler de « demi entités » et donc :

- Les **nombre**s stœchiométriques des réactifs et produits d'un acte élémentaires sont forcément **entiers**.
- La **molé**cularité d'un acte élémentaire est égale à la somme des nombres stœchiométriques des réactifs.

Tous les actes élémentaires suivent la loi de Van't Hoff

L'ordre partiel de l'acte élémentaire par rapport au réactif A est égal à son nombre stœchiométrique non algébrique α_A .

Attention : la réciproque n'est pas vraie car une réaction qui suit la loi de Van't Hoff n'est pas forcément un acte élémentaire.

Conséquence :

l'ordre global d'un acte élémentaire est égal à sa molécularité.

Mécanisme réactionnel :

Une réaction dite complexe, se décompose en plusieurs actes élémentaires.

La succession d'actes élémentaires dont la superposition conduit à la transformation macroscopique est appelée mécanisme réactionnel.

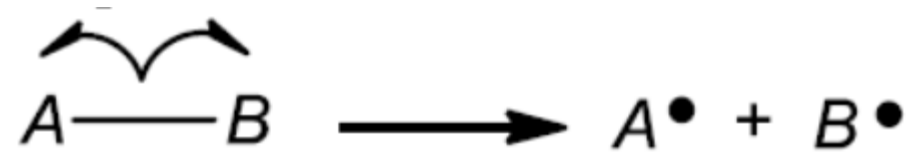
Ainsi, au cours de la transformation des espèces chimiques intermédiaires sont formées puis consommées : **les intermédiaires réactionnels (IR).**

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces ne figurant ni parmi les réactifs, ni parmi les produits d'une réaction, mais qui sont présent dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction. Ils sont formés de manière intermédiaire puis consommés.

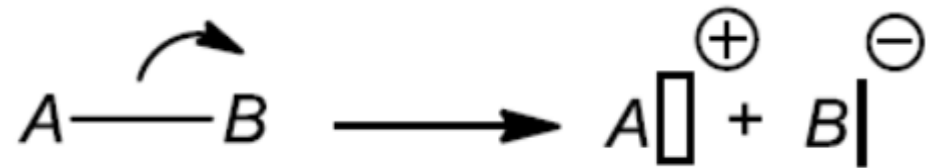
Ce sont généralement des espèces peu stables qui possèdent un faible temps de vie mais que l'on peut détecter voire isoler dans certain cas.

Ce sont en général des espèces ioniques ou radicalaires, ils apparaissent souvent à la suite de rupture d'une liaison chimiques :

- **Rupture homolytique (symétrique)** : on forme des radicaux



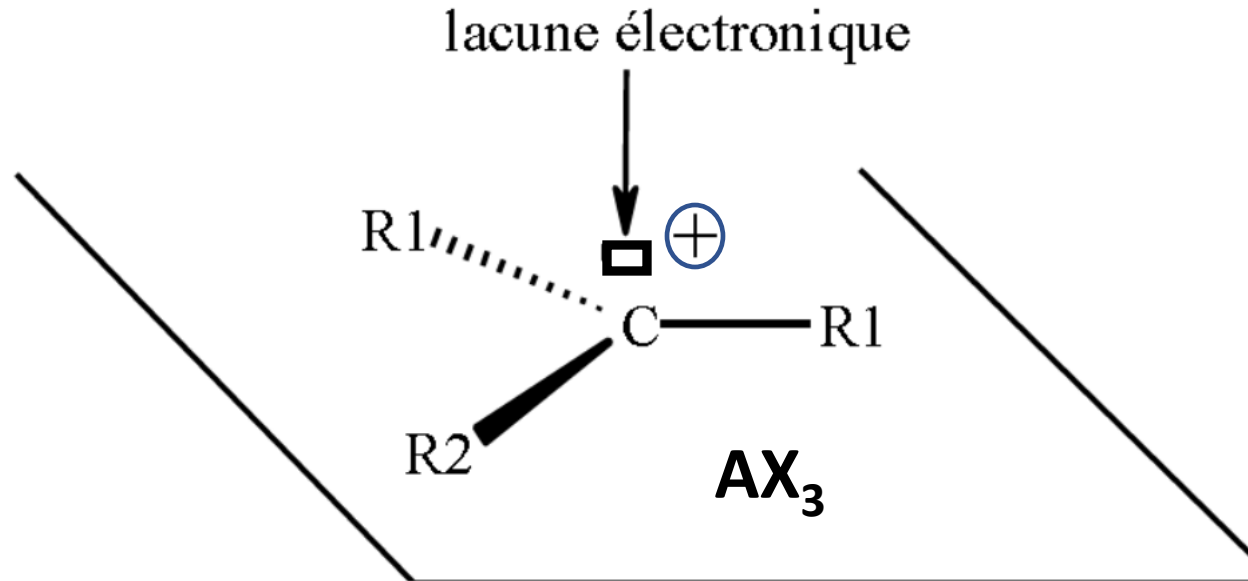
- **Rupture hétérolytique (dissymétrique)** : on forme des ions



Attention à ne pas confondre intermédiaires réactionnels et catalyseur : un catalyseur est consommé au cours de la réaction puis est régénéré.

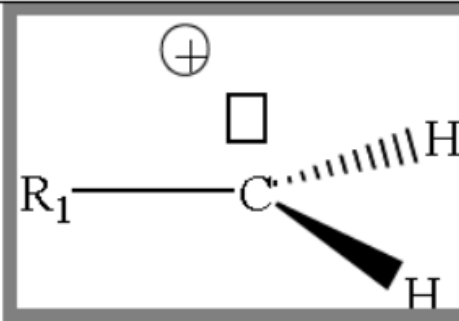


En chimie organique, on rencontre souvent des intermédiaires réactionnels cationiques, dans lesquels un atome de carbone porte une lacune électronique, et par conséquent, une charge $+e$: ces intermédiaires sont des **carbocations**.

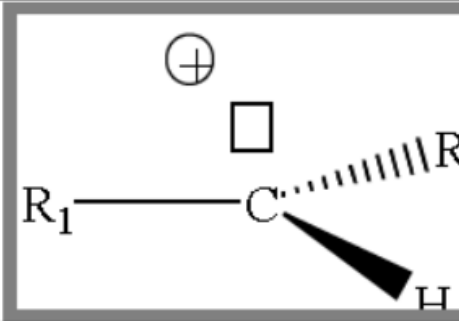


Suivant la nature des groupements liés au carbone, on distinguera 3 types de carbocations : primaire, secondaire et tertiaire.

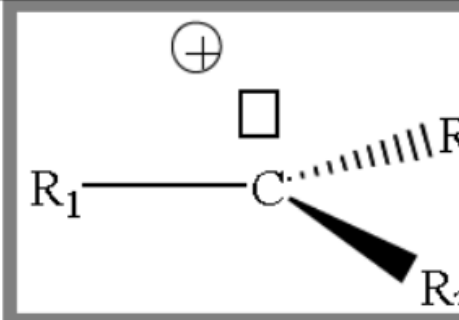
■ **Carbocation primaire** : le carbone est lié à un groupe alkyle et à deux atomes d'hydrogène.



■ **Carbocation secondaire** : le carbone est lié à deux groupes alkyles et à un atome d'hydrogène.

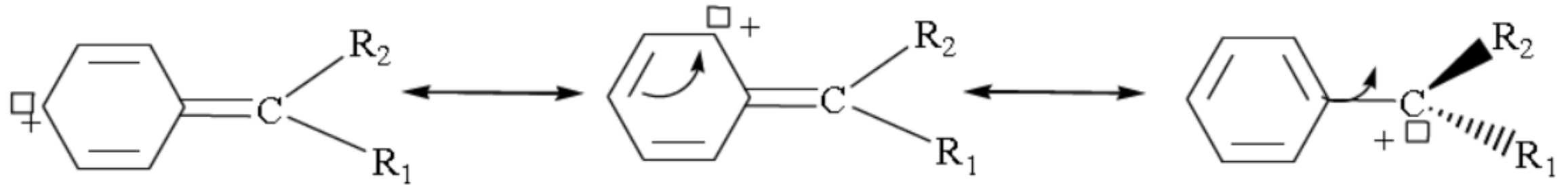


■ **Carbocation tertiaire** : le carbone est lié à trois groupes alkyles et à aucun atome d'hydrogène.



Les carbocations ne sont pas très stables, ils ont une durée de vie très brève.

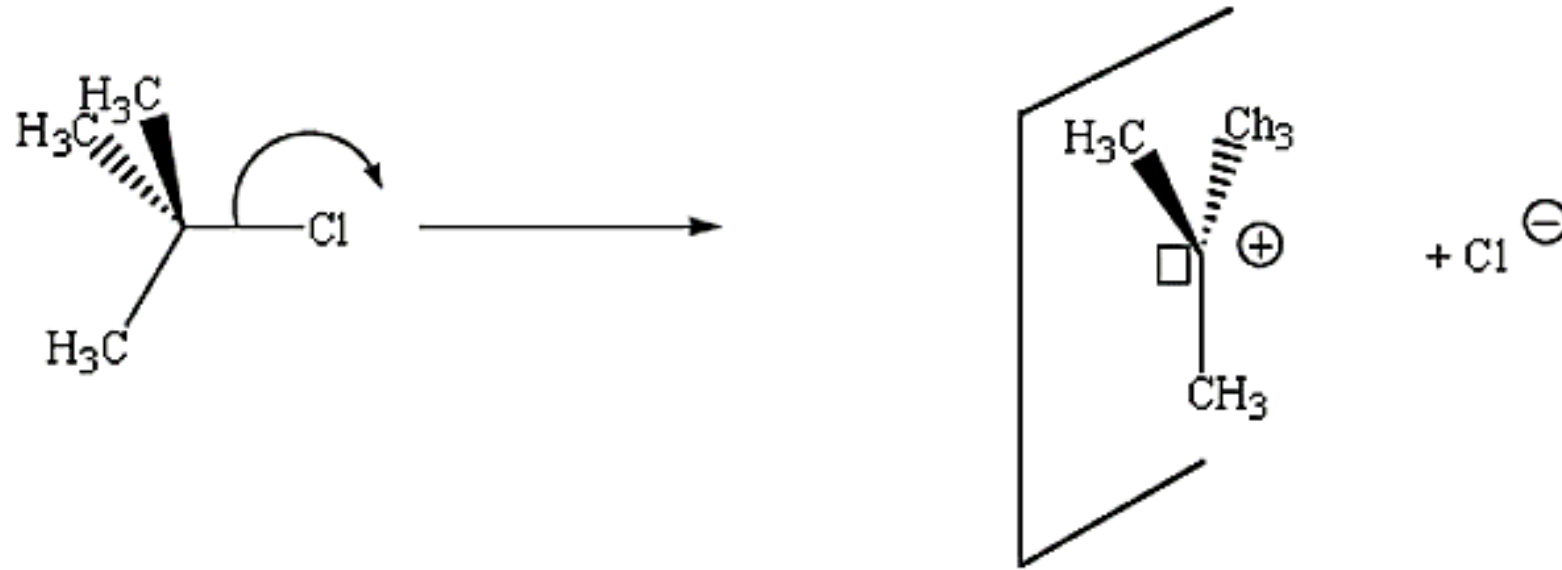
Les carbocations les plus stables sont les carbocations stabilisés par mésomérie.



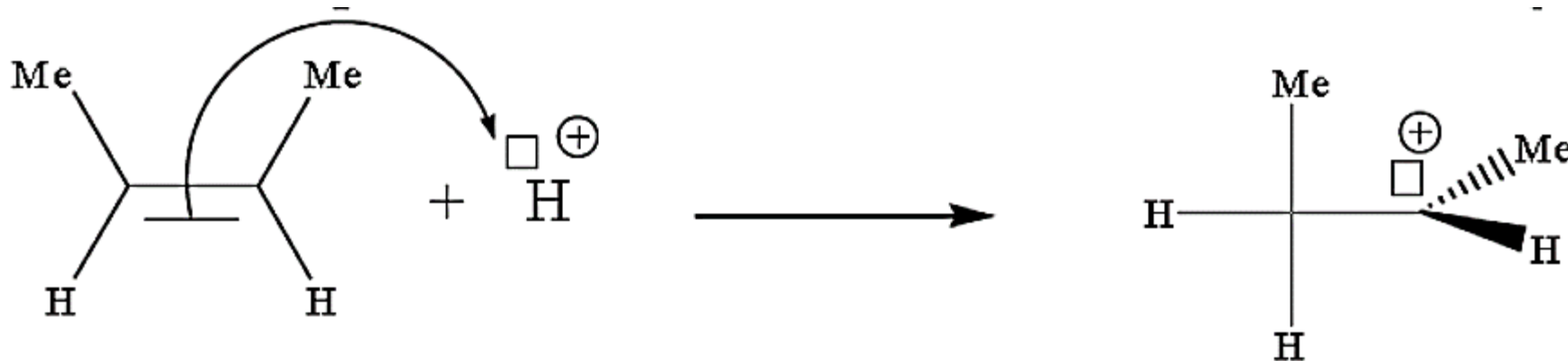
En absence d'effet mésomère, les carbocations tertiaires sont les plus stables suivis des secondaires, les moins stables sont les primaires. On dit que les groupes alkyles sont **inductifs donneurs** (en fait, il s'agit d'une stabilisation orbitale par hyperconjugaison.)

Ces carbocations se forment :

- par **rupture hétérolytique d'une liaison**



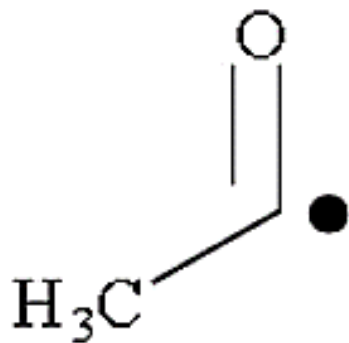
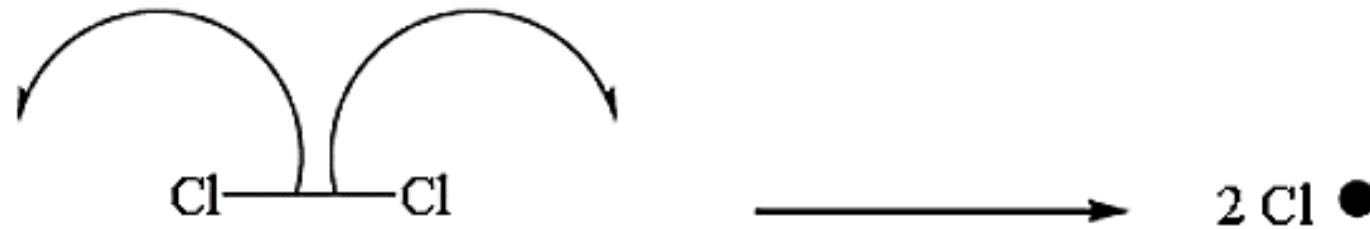
- par **addition sur une insaturation** (double ou triple liaison)



Autres intermédiaires très courants, et notamment en phase gazeuse : les **radicaux**.

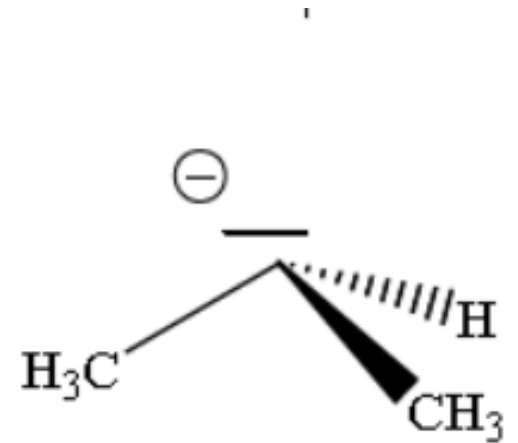
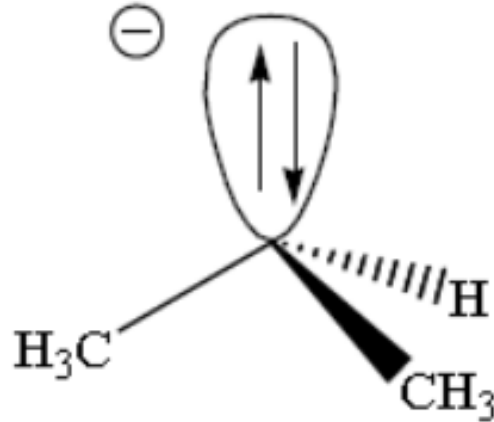
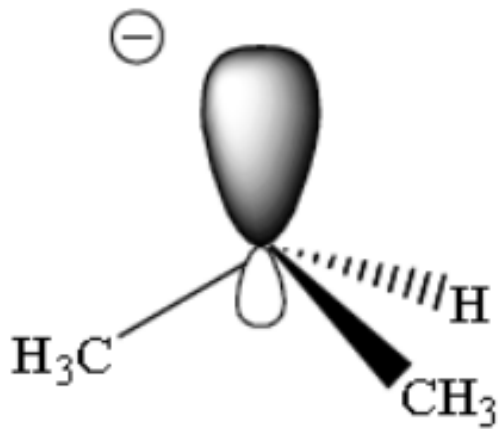
Ce sont des espèces qui **possèdent au moins un électron célibataire**.

Cet électron est généralement représenté par un point près de l'atome qui le porte. Ils sont formés par **rupture homolytique d'une liaison** :



Friedrich Adolf Paneth
(1887–1958)

La troisième catégorie d'intermédiaires réactionnels que l'on rencontre en chimie organique est celle des **carbanions** qui sont des espèces obtenues par rupture hétérolytique dans lesquelles cette fois un atome de carbone porte un doublet libre, ce qui formellement le rend porteur d'une charge $-e$. La structure d'un carbanion est donc la suivante :



Evidemment des IR chargés ou radicalaires se rencontrent également en chimie inorganique

Il existe deux types de mécanisme :

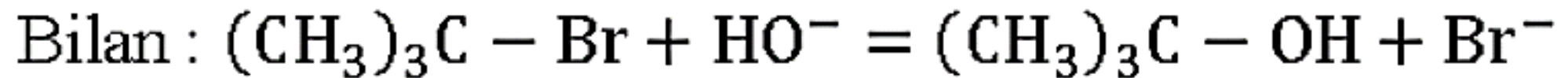
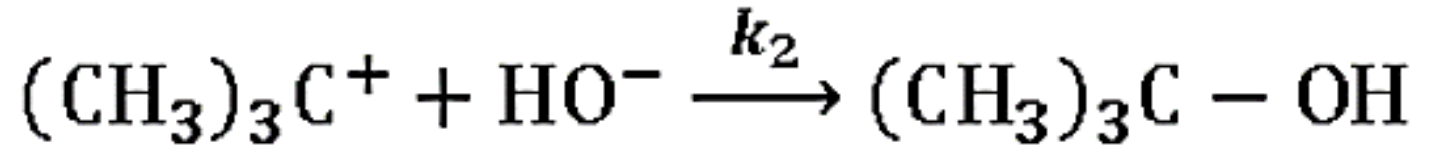
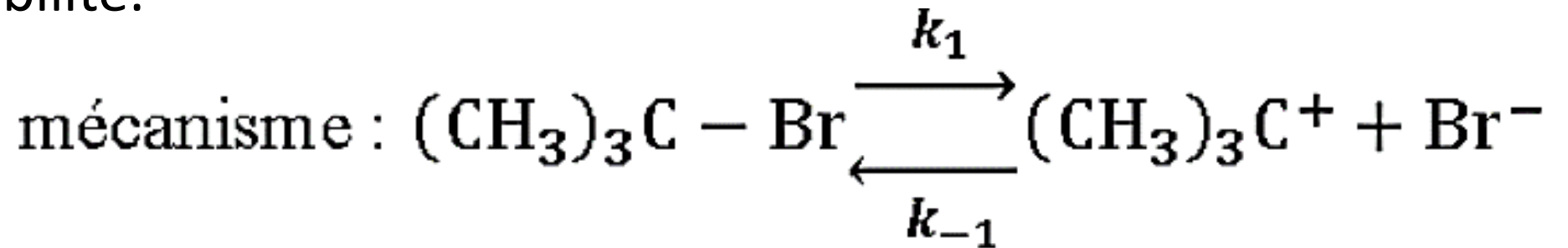
- **le mécanisme par stades** adapté aux intermédiaires ioniques.
- **le mécanisme en chaîne** adapté aux intermédiaires radicalaires.

Mécanisme par stades (ou à séquence ouverte)

Le passage des réactifs aux produits a lieu grâce à une succession d'actes élémentaires, se déroulant toujours dans le même ordre. Chaque intermédiaire est formé par un acte élémentaire et consommé dans un acte ultérieur.

L'équation de la réaction s'obtient en effectuant une combinaison linéaire de tous les actes élémentaires de manière à éliminer les intermédiaires, sans tenir compte de leur renversabilité.

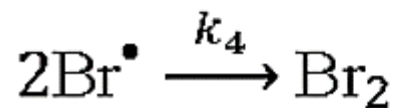
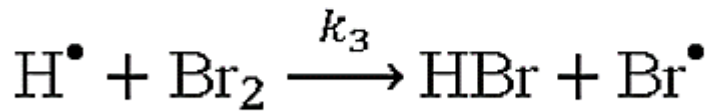
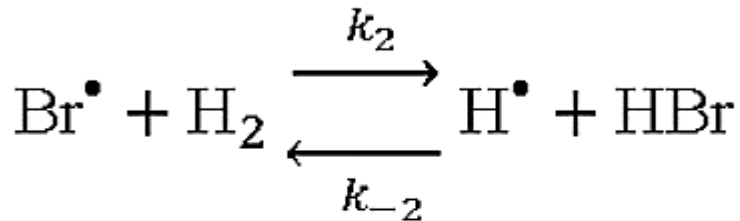
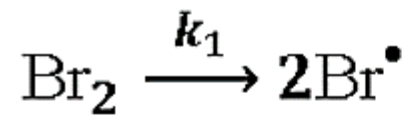
hydrolyse du
chlorure de
tertiobutyle
en milieu
basique



Mécanisme en chaîne (ou à séquence fermée)

Le passage des réactifs aux produits a lieu grâce à une succession d'actes élémentaires, dont certains peuvent se répéter indépendamment des premiers. Un ou plusieurs intermédiaires (dit porteur de chaîne) après avoir été consommés, sont formés à nouveau par un acte élémentaire ultérieur.

Ex : synthèse radicalaire de HBr



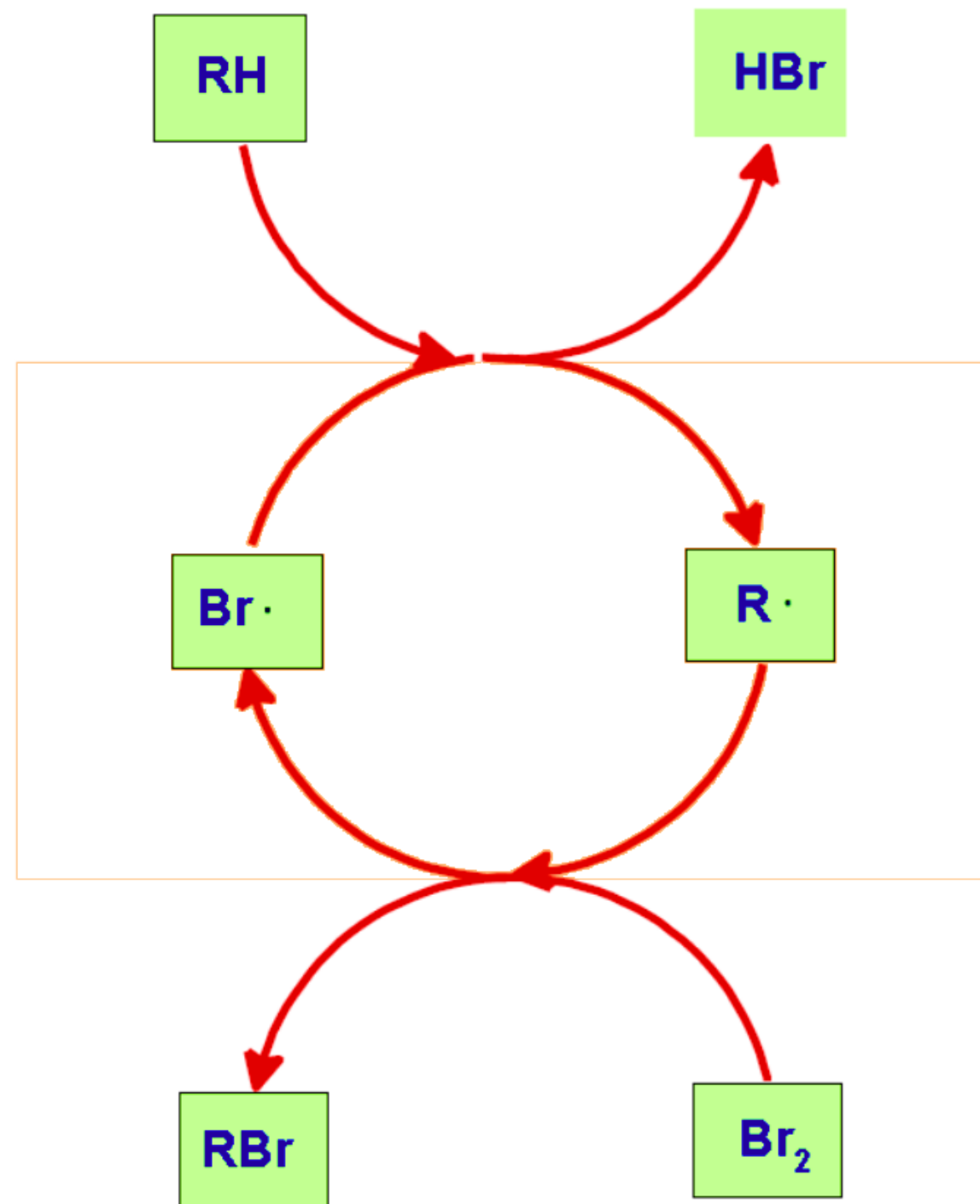
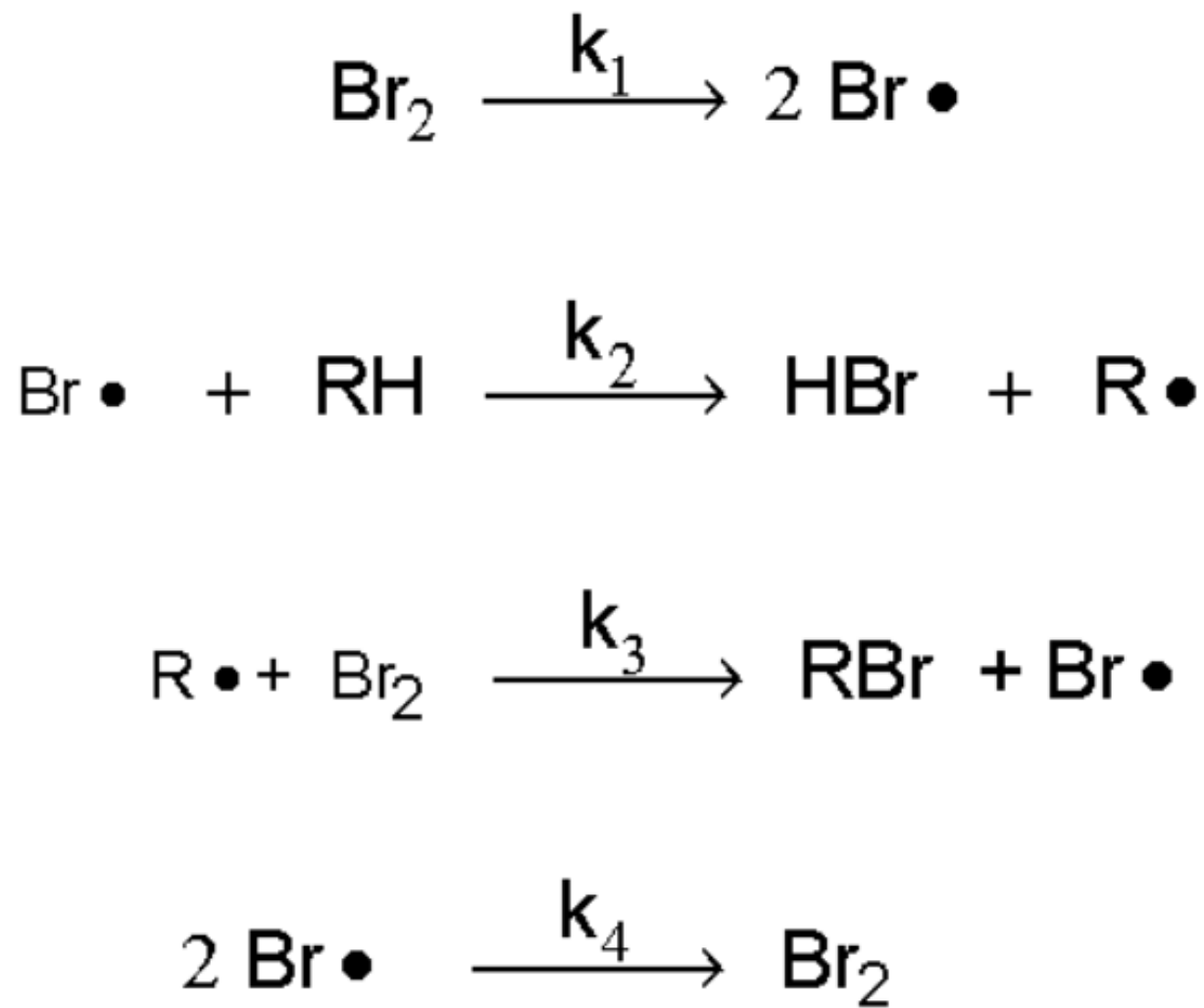
Amorçage ou initiation

Etapas de propagation :

l'ensemble forme le maillon de chaîne
(-2 est une étape d'inhibition)

Rupture ou terminaison

Pour obtenir l'équation de réaction principale, on somme les actes élémentaires de la phase de propagation de manière à faire disparaître les intermédiaires, sans tenir compte de leur renversabilité. $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$



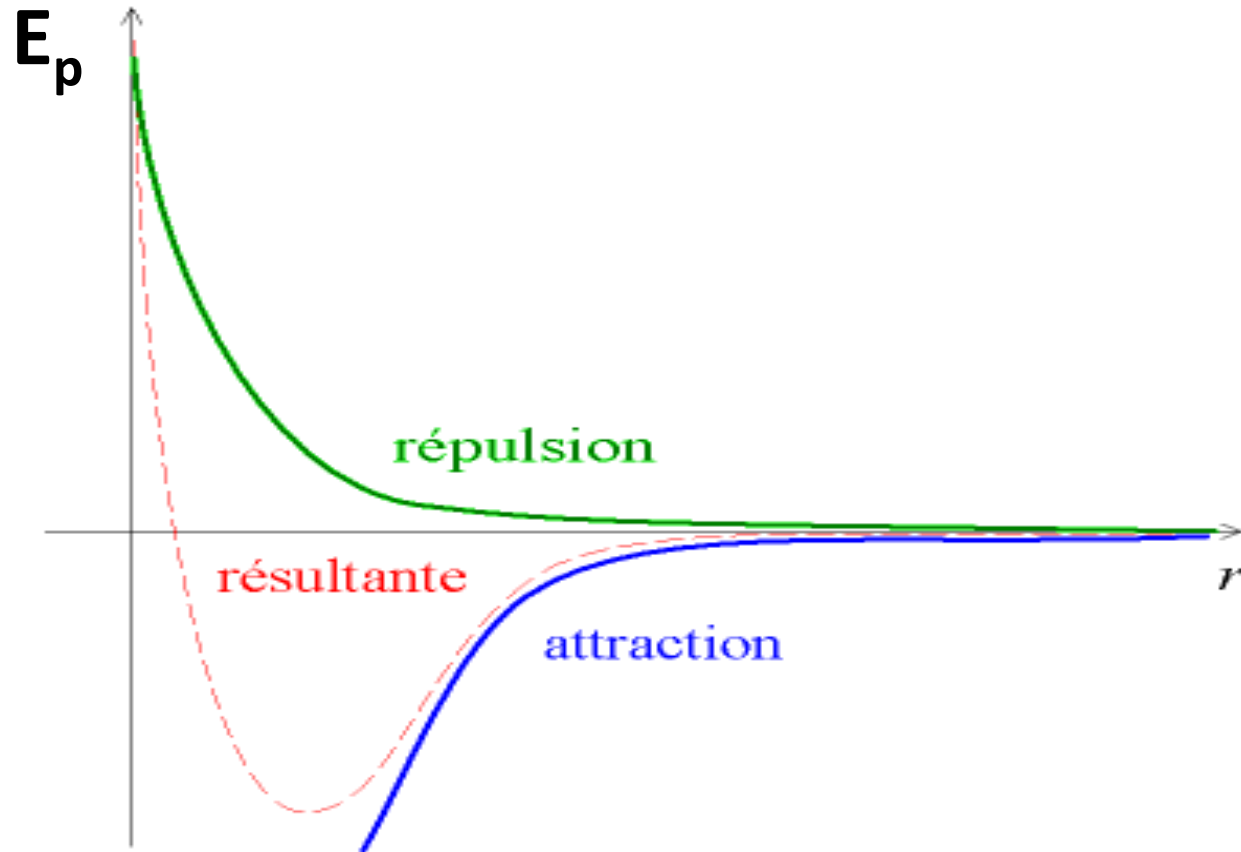
Etude énergétique

Description microscopique d'un acte élémentaire : aspects énergétiques

Énergie potentielle d'interaction entre deux atomes (courbe de Lennard-Jones ou courbe de Morse)

Les atomes interagissent à distance et on peut définir leur énergie potentielle d'interaction.

Le cas de l'interaction entre deux atomes nous a permis de définir la liaison covalente.



E_p (J/mol)

interactions répulsives entre atomes

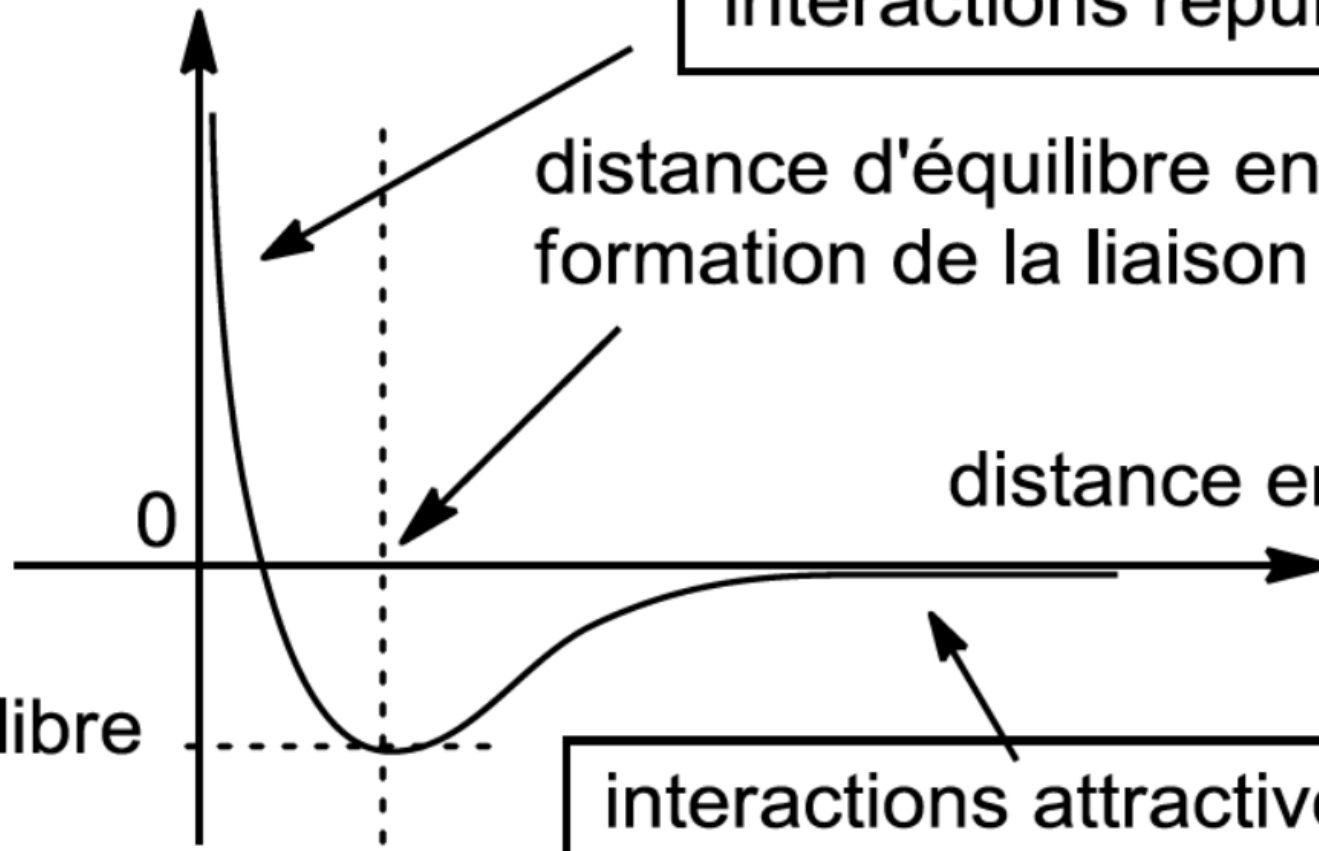
distance d'équilibre entre les deux atomes :
formation de la liaison covalente A-B

distance entre deux atomes A et B

0

E_p d'équilibre

interactions attractives entre atomes



Chemin réactionnel et diagramme énergétique d'une réaction.

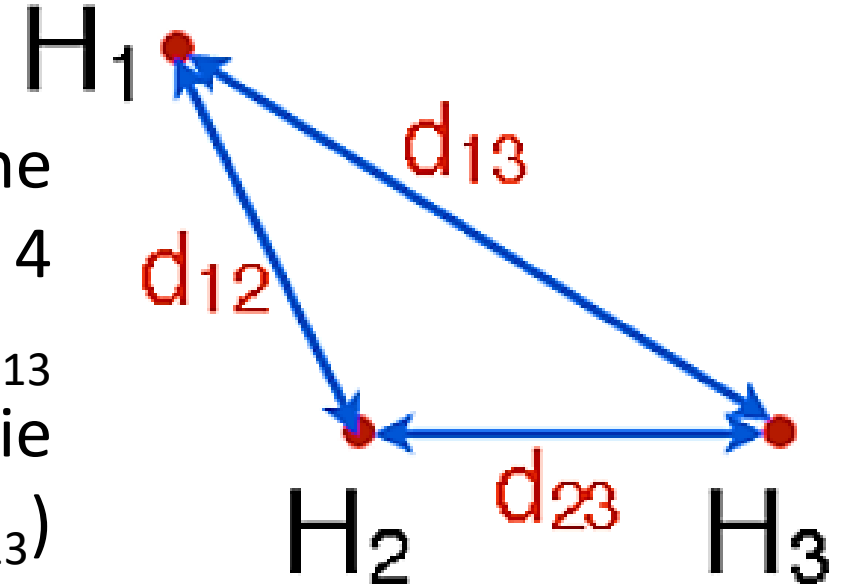
Energie potentielle du système réactionnel

Considérons la réaction entre un atome d'hydrogène, noté H_1 et une molécule de dihydrogène H_2-H_3 , en phase gazeuse.

Le bilan de la réaction rend compte ici du déroulement de la réaction à l'échelle atomique :

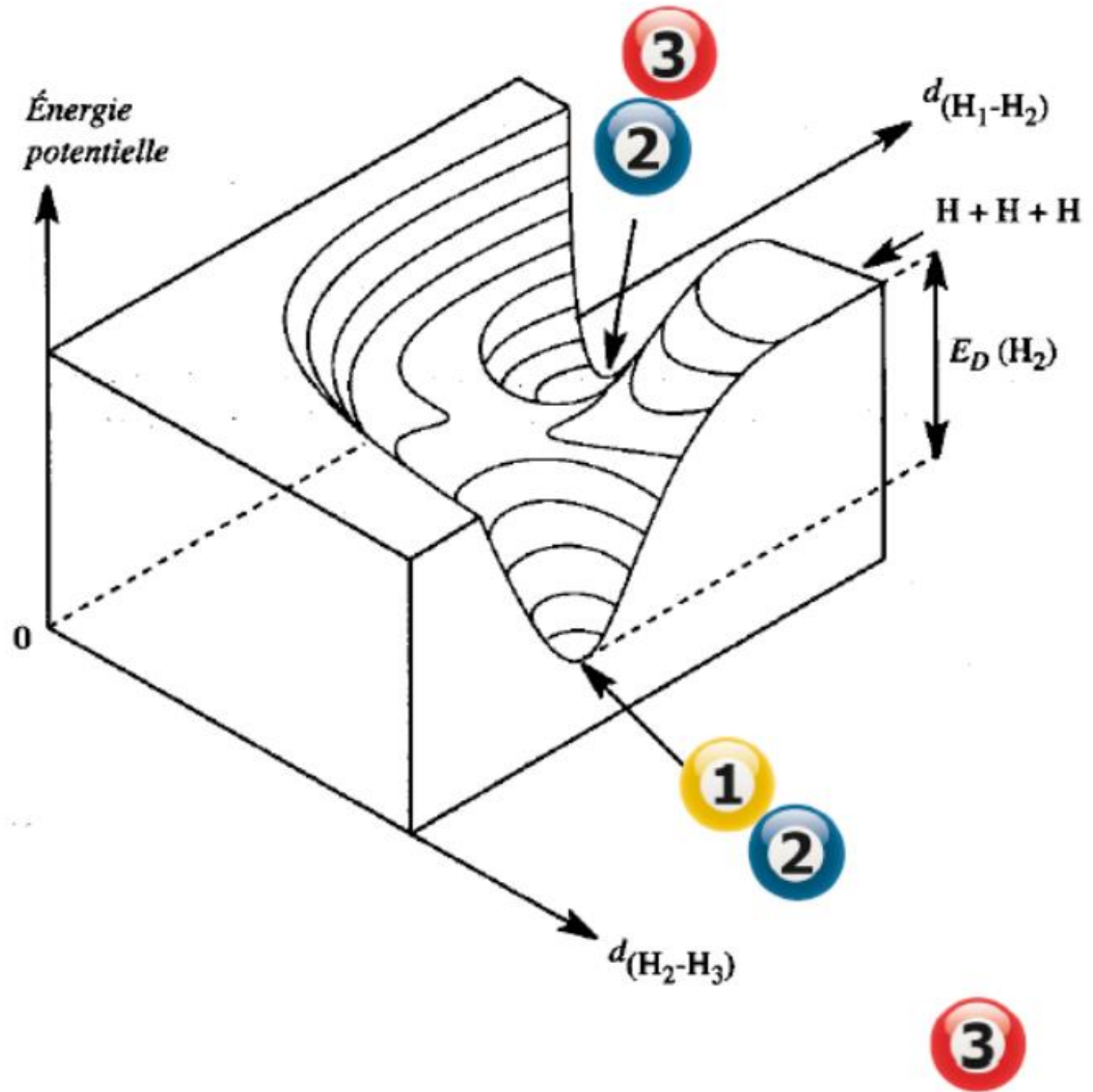


Pour représenter l'énergie potentielle du système formé des 3 atomes, il faut un espace à 4 dimensions : 3 dimensions pour les distances d_{12} , d_{13} et d_{23} et la 4^{ème} dimension pour celle de l'énergie potentielle E_p . La représentation $E_p = f(d_{12}, d_{13}, d_{23})$ est une hypersurface.

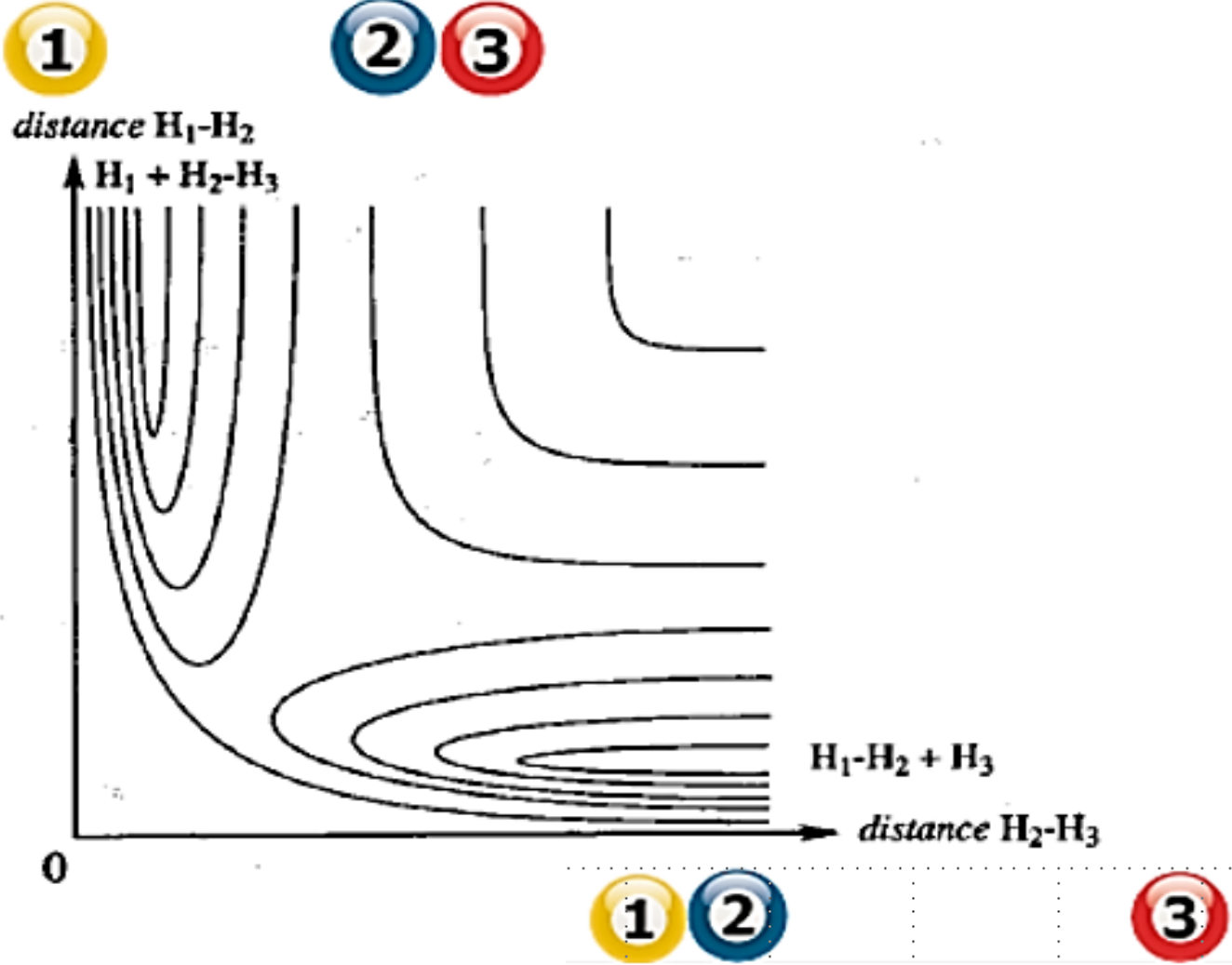
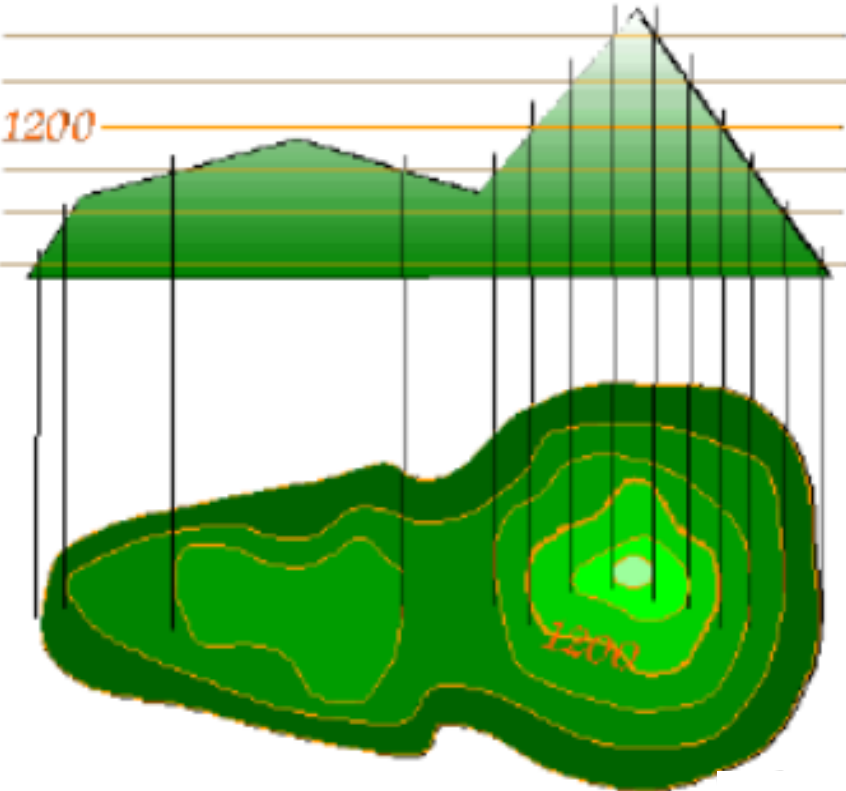


Les calculs montrent que le mode le plus efficace pour effectuer la transformation est l'approche de l'atome d'hydrogène selon l'axe internucléaire de la liaison H-H.

Dans ce cas particulier, la surface d'énergie potentielle est représentée ci-contre :



On peut obtenir une vision améliorée de ces surfaces au moyen d'une projection des courbes d'iso-énergie sur un plan (l'écart entre chaque niveau d'énergie doit être le même !). On obtient « l'équivalent des cartes IGN » : des courbes proches indiquent des grandes variations d'énergie potentielle (ou une ascension difficile en montagne !).

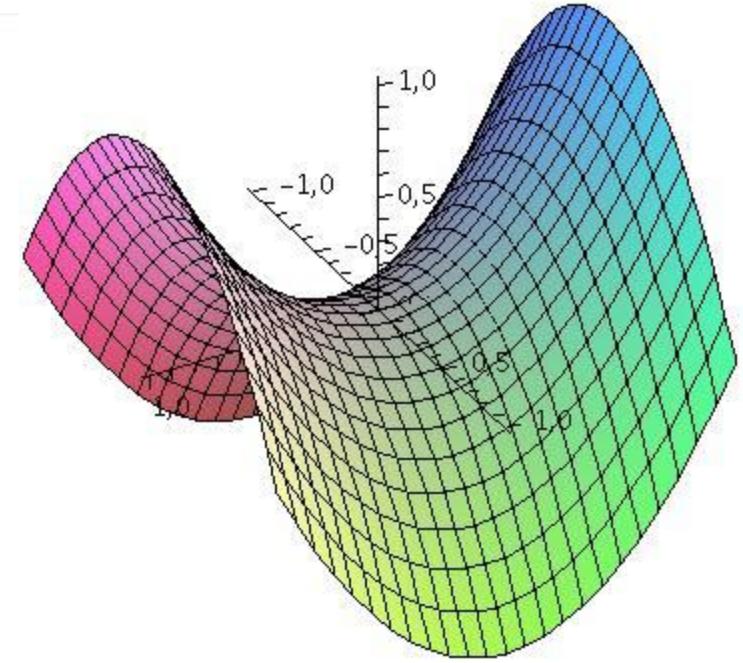
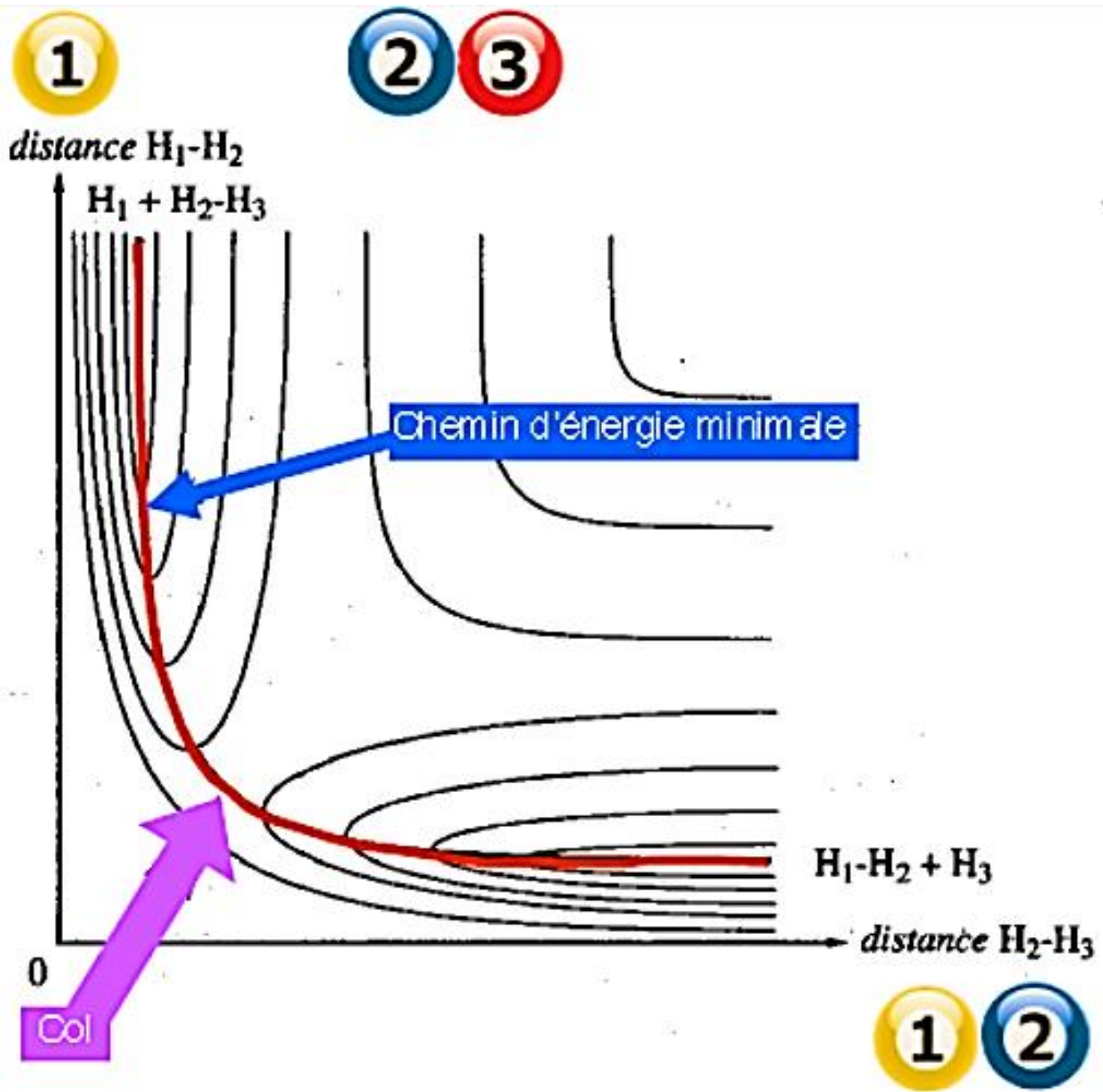


Lors d'un choc entre l'atome H et la molécule de dihydrogène, la « trajectoire » (les configurations géométriques successives) la plus favorable est celle pour laquelle, à chaque instant, la variation d'énergie est la plus faible possible.

Cette trajectoire, décrite par son abscisse curviligne, est le chemin d'énergie minimale, qui fait passer le système initial de la vallée des réactifs à la vallée des produits, en passant par un col.

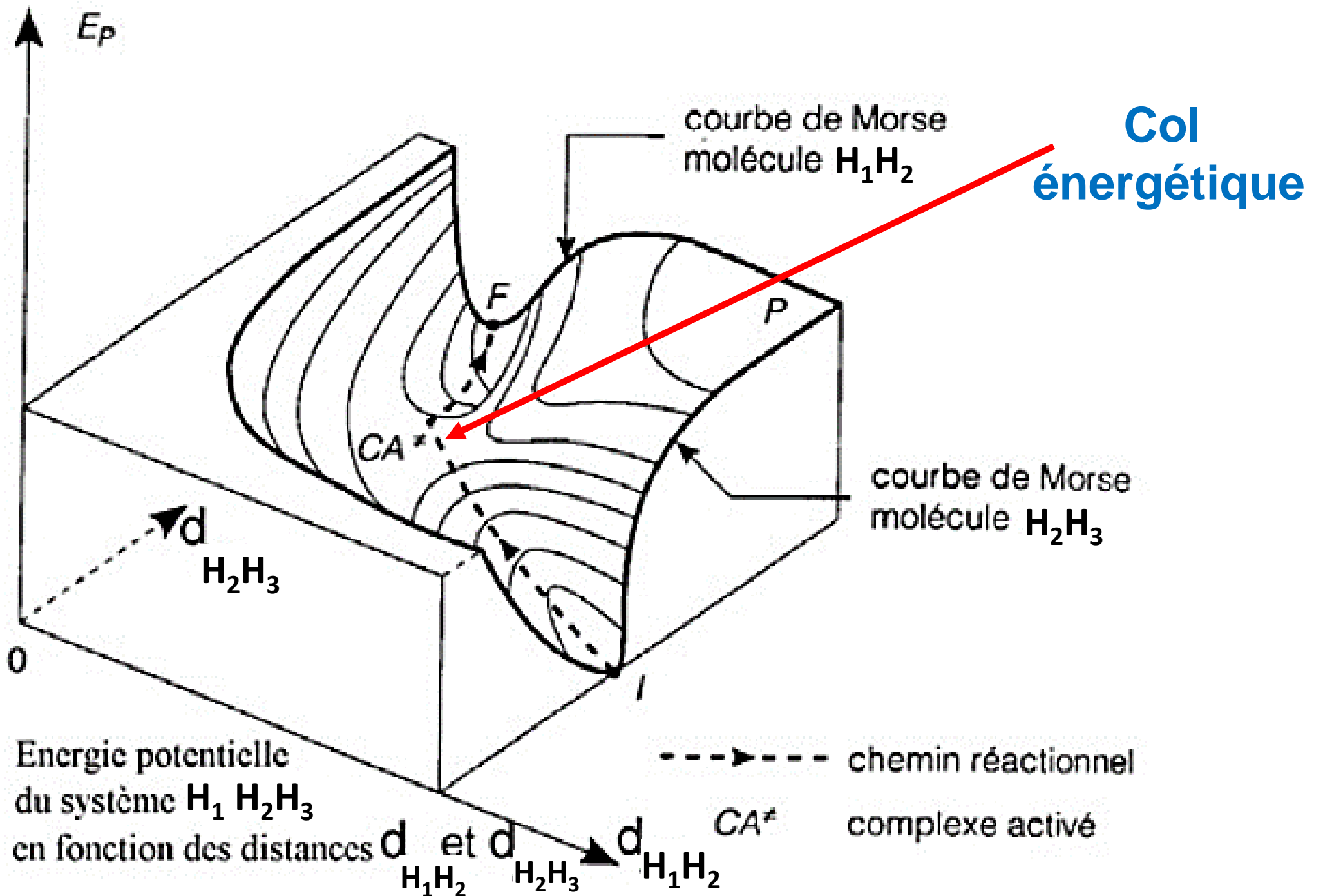
L'abscisse curviligne s'appelle « coordonnée réactionnelle ».

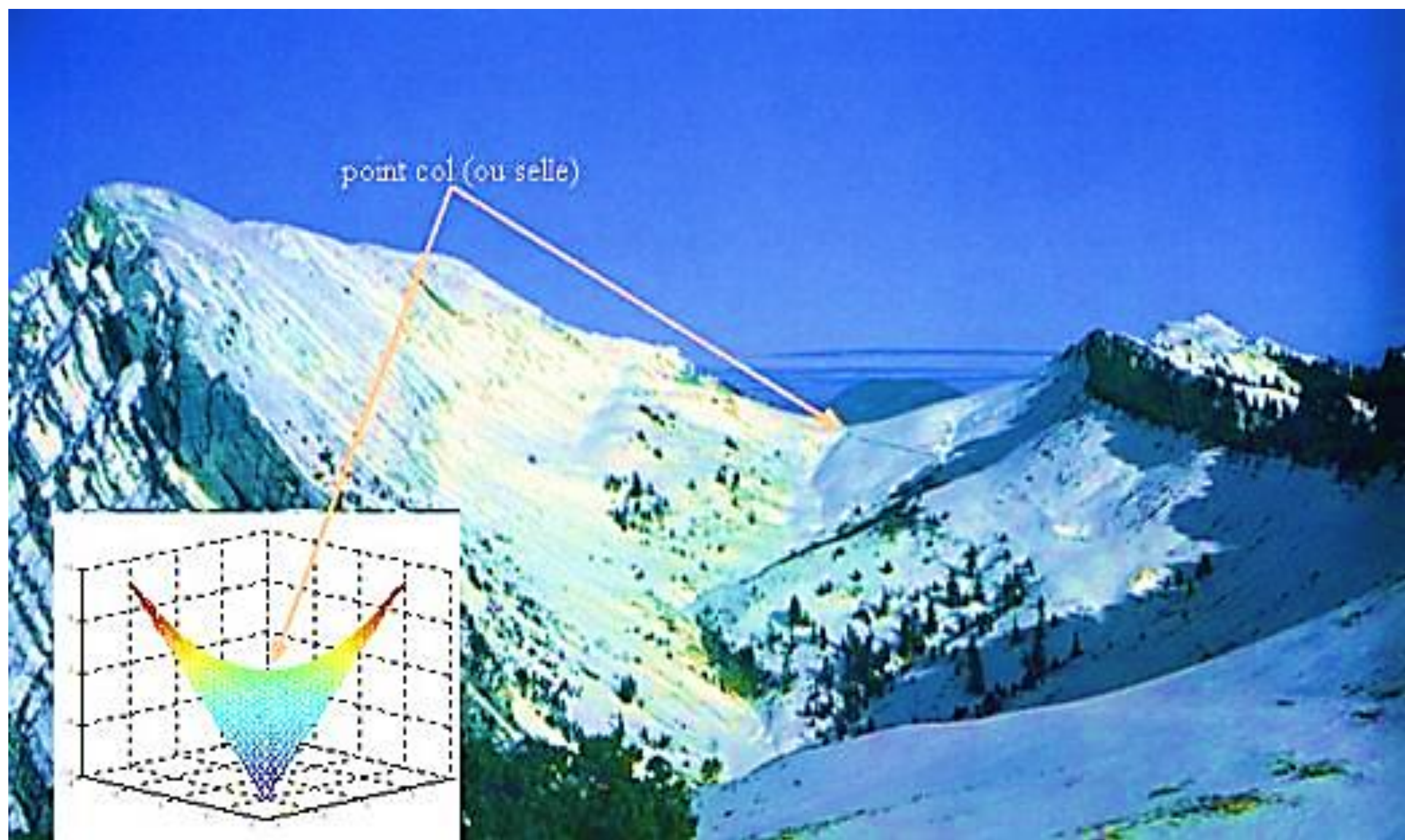
Si l'on représente ce chemin réactionnel « en relief » de nouveau, on obtient le diagramme d'énergie ou diagramme énergétique de la réaction.



Un point col (ou point selle) est un point qui est un minimum de la surface suivant une direction et un maximum suivant une autre.







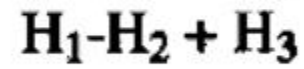
Energie potentielle

Chemin d'énergie minimale

Col

vallée des réactifs

vallée des produits



coordonnée réactionnelle



Situé au col, le point singulier de la courbe s'appelle l'état de transition. Sur le chemin réactionnel, ce point correspond donc au maximum de l'énergie potentielle. La configuration géométrique des atomes en cet état de transition est appelé «complexe activé».

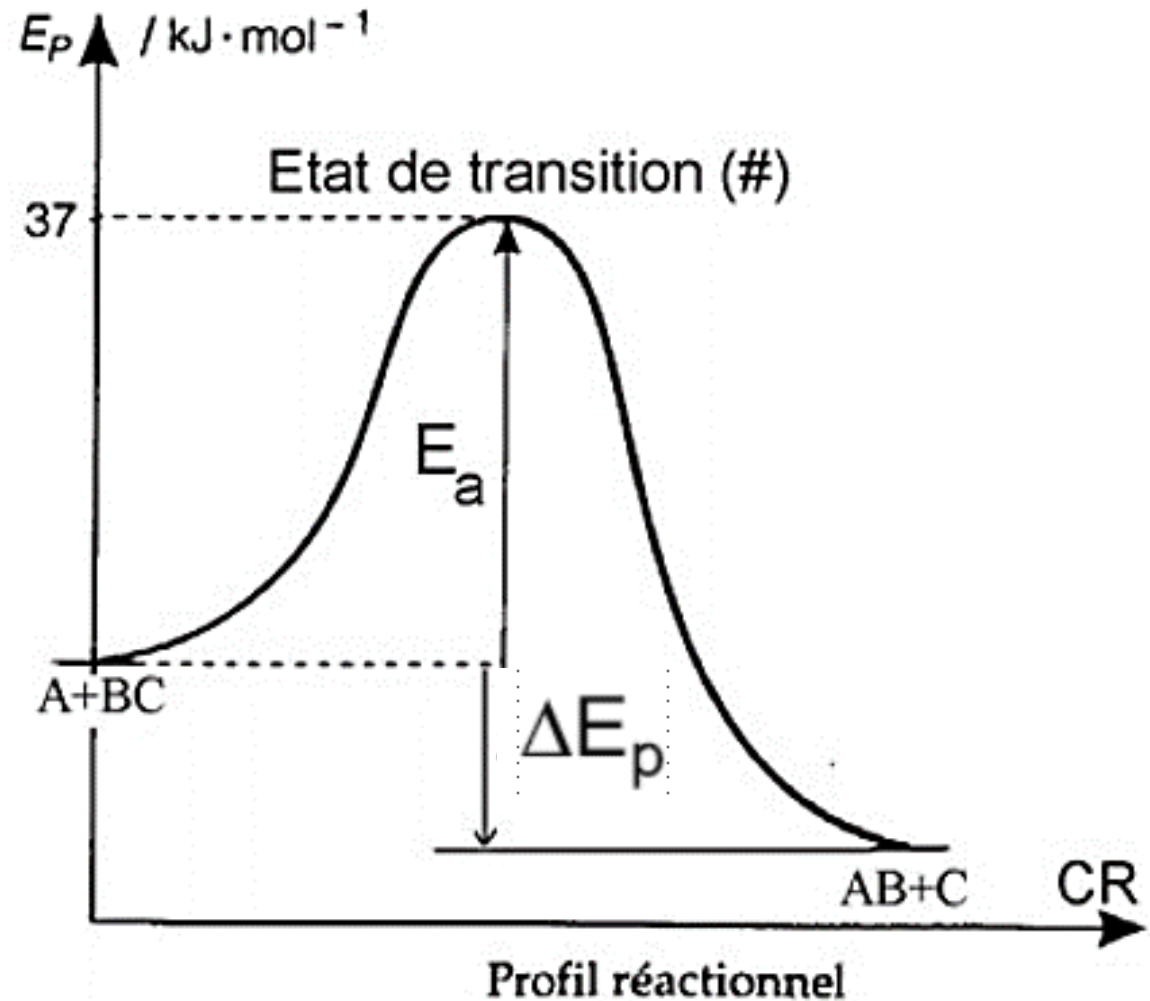
La différence d'énergie entre le col et l'état initial représente l'énergie d'activation : cette énergie molaire introduite dans la relation d'Arrhénius trouve ici son sens physique.

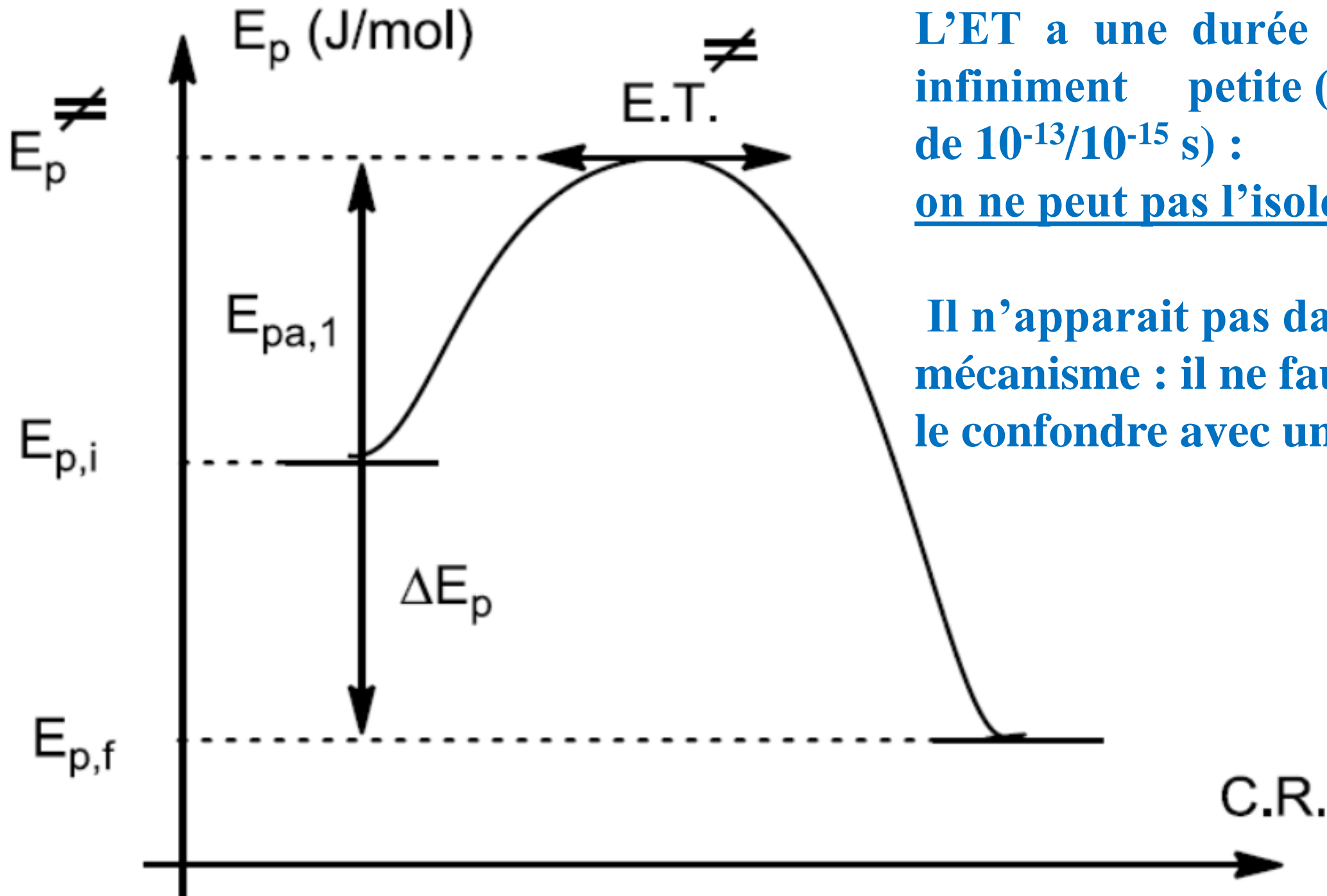
Attention : sur le diagramme précédent, nous avons reporté l'énergie, qui s'exprime en J : on en déduit l'énergie d'activation, exprimée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Evolution du système de façon à minimiser en permanence son énergie:
suivi du chemin en pointillé. **C'est le chemin réactionnel.**

Paramétrage possible par l'abscisse curviligne: coordonnée réactionnelle.

Le col noté ET ou # (**complexe activé ou état de transition**) est le maximum d'énergie.





L'ET a une durée de vie infiniment petite (de l'ordre de $10^{-13}/10^{-15}$ s) : on ne peut pas l'isoler.

Il n'apparaît pas dans le mécanisme : il ne faut donc pas le confondre avec un IR.

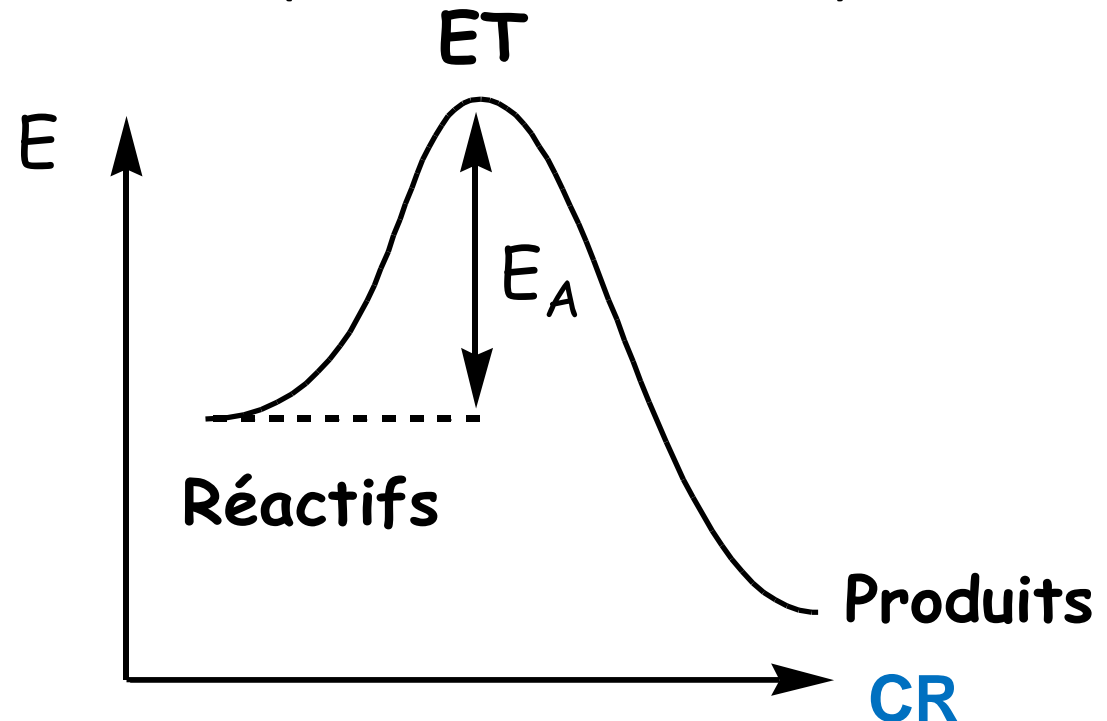
L'état de Transition

En généralisant: chaque transformation chimique fait intervenir un ou plusieurs états de transition.

« Un agrégat d'atomes, situé à un maximum énergétique, en pleine évolution »

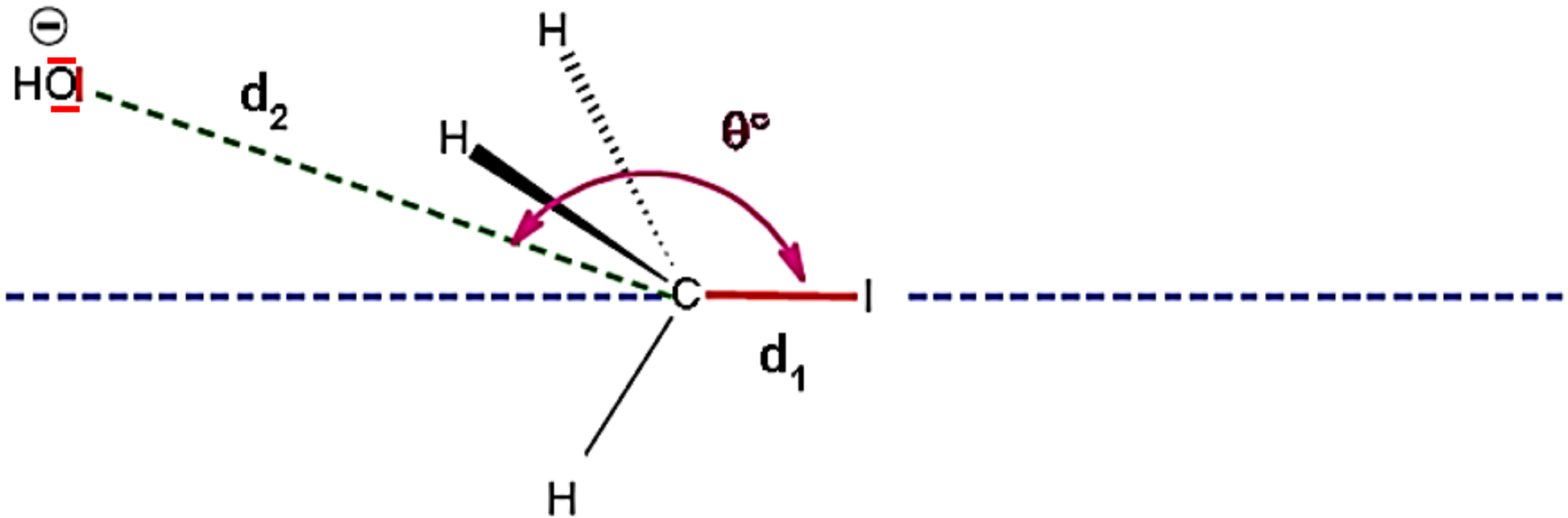
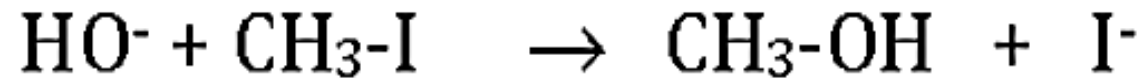
Certaines liaisons sont ni rompues, ni formées ($t = 10^{-13} / 10^{-15}$ sec). Indécelable par les techniques usuelles.

Parmi les trajets possibles, celui qui conduit à l'ET de plus basse énergie est favorisé.

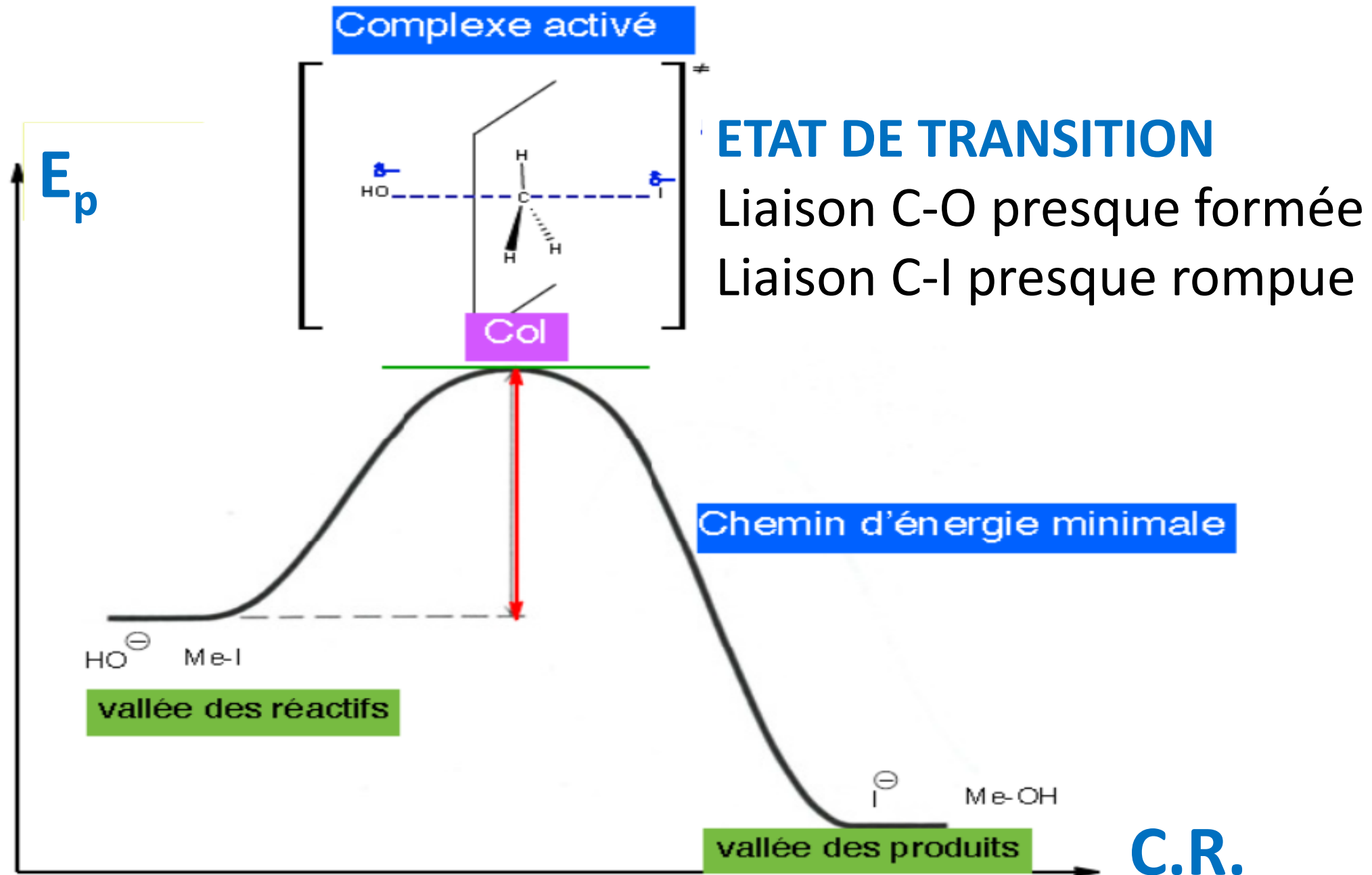


Principe de microréversibilité: « Le chemin parcouru dans un sens sera parcouru dans le sens inverse puisqu'il offre la barrière énergétique la plus basse des deux processus ». **Il y a donc unicité du chemin réactionnel.** (Tolman, 1927).

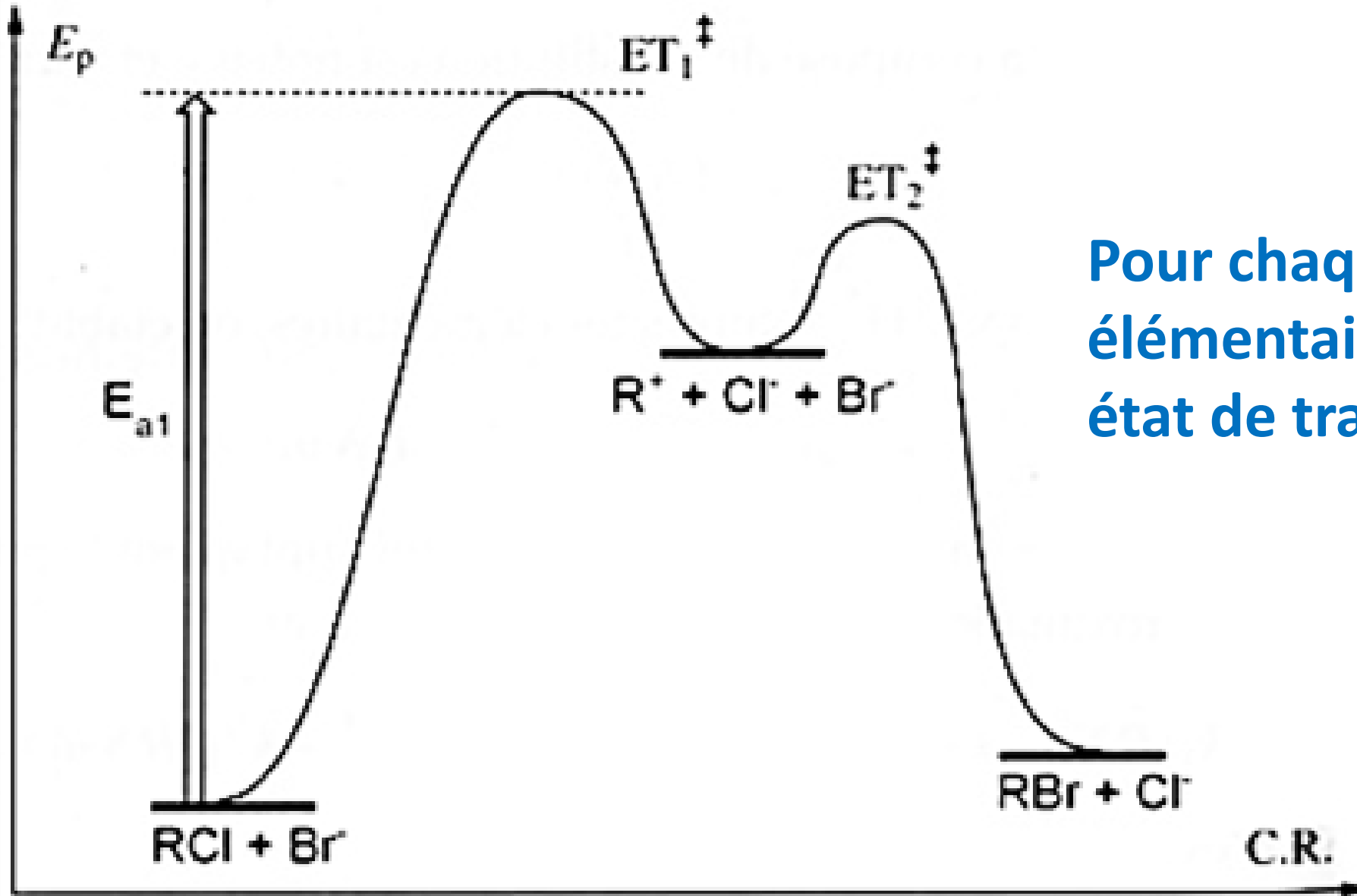
Exemple de la réaction S_N2 (cf plus tard cours Orga).



Le profil énergétique est le suivant, en fixant $\theta = 180^\circ$:



Exemple avec un mécanisme en deux actes élémentaires : la S_N1 .

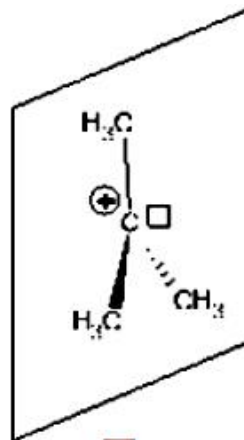
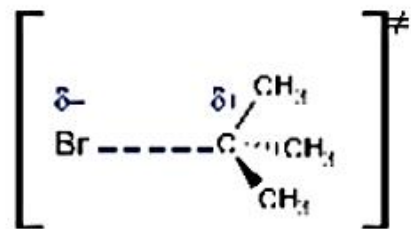


Pour chaque acte élémentaire, il y a un état de transition.

E_p

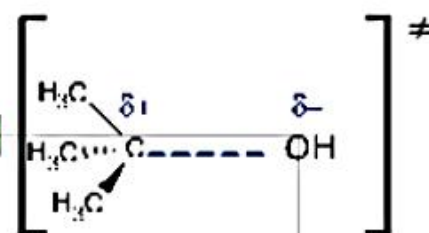
Etat de transition

Liaison C-Br presque rompue

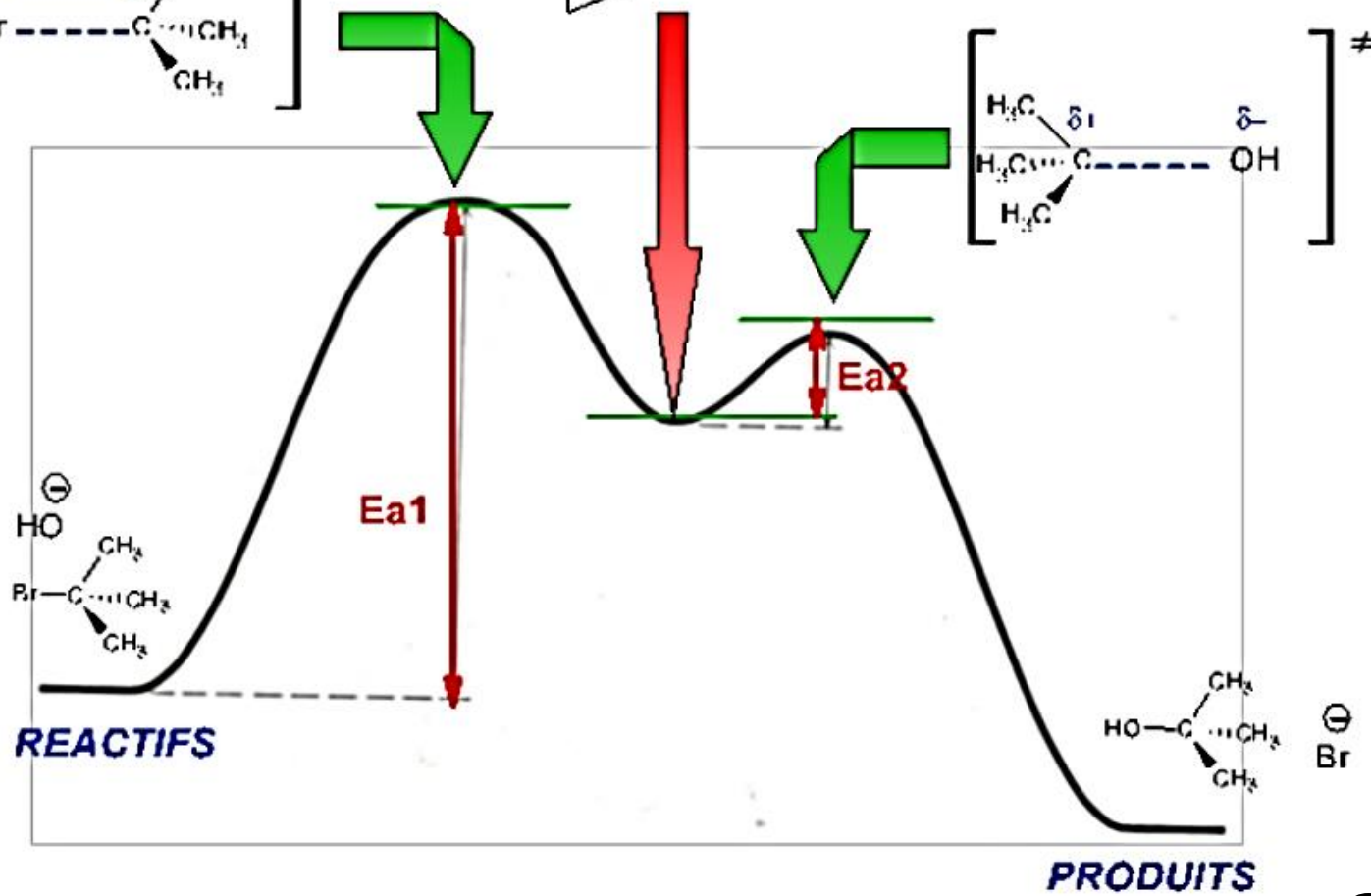


Etat de transition

Liaison C-O presque formée



Il y a passage par deux ET et par un IR.



REACTIFS

PRODUITS

C.R.

INTERMEDIAIRE REACTIONNEL	ETAT DE TRANSITION
<ul style="list-style-type: none"> ■ Minimum relatif d'énergie potentielle 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Maximum relatif d'énergie potentielle
<ul style="list-style-type: none"> ■ Peu stable, mais isolable ■ On peut au moins le détecter 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Non isolable ■ Non détectable
<ul style="list-style-type: none"> ■ Ne peut exister que s'il y a au moins 2 actes élémentaires 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Présent à chaque acte élémentaire

Loi empirique d'Arrhenius en 1889, vérifiée par la théorie du complexe activé d'Eyring et Polanyi en 1935.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{am}}{kT^2} = \frac{E_a}{RT^2}$$

- E_{am} énergie d'activation microscopique
- E_a énergie d'activation macroscopique
- k constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
- R constante de gaz parfaits:

$$R = k \cdot N_a = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Forme intégrale avec $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, A facteur préexponentiel dont la dimension dépend de l'ordre de l'acte élémentaire (molarité de l'acte élémentaire).

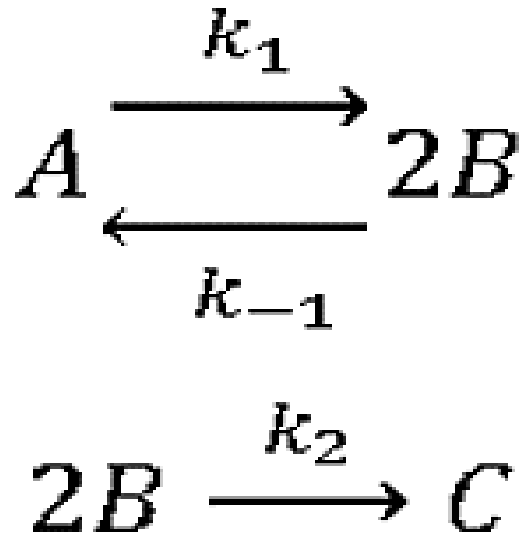


Svante August Arrhénius
Chimiste suédois (1859-1927)
Prix Nobel de chimie en 1903

ETUDE DE MECANISMES

« COMPLEXES »

Vitesse de formation d'une espèce définie à partir des vitesses des différents actes élémentaires :



On rappelle la définition de la vitesse de formation d'une espèce :

$$v_{f,i} = \frac{d[B_i]}{dt}$$

Vitesse de formation de chaque espèce (réactif, intermédiaire réactionnel et produit) en fonction des vitesses spécifiques de chaque acte

Si la réaction (1) avait lieu seule on aurait :

$$v_1 = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -v_1 \\ \frac{d[B]}{dt} = 2v_1 \\ \frac{d[C]}{dt} = 0 \end{cases}$$

Si la réaction (-1) avait lieu seule on aurait :

$$\frac{d[A]}{dt} = v_{-1} \qquad \frac{d[B]}{dt} = -2v_{-1} \qquad \frac{d[C]}{dt} = 0$$

Si la réaction (2) avait lieu seule on aurait :

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \qquad \frac{d[B]}{dt} = -2v_2 \qquad \frac{d[C]}{dt} = v_2$$

Mais les trois actes élémentaires n'ont pas lieu indépendamment les uns des autres. La vitesse de formation de chaque espèce doit obligatoirement dépendre de chaque acte élémentaire dans lequel elle apparaît. On doit donc sommer les différentes expressions trouvées pour chaque espèce :

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 + v_{-1}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +2v_1 - 2v_{-1} - 2v_2$$

$$\frac{d[C]}{dt} = v_2$$

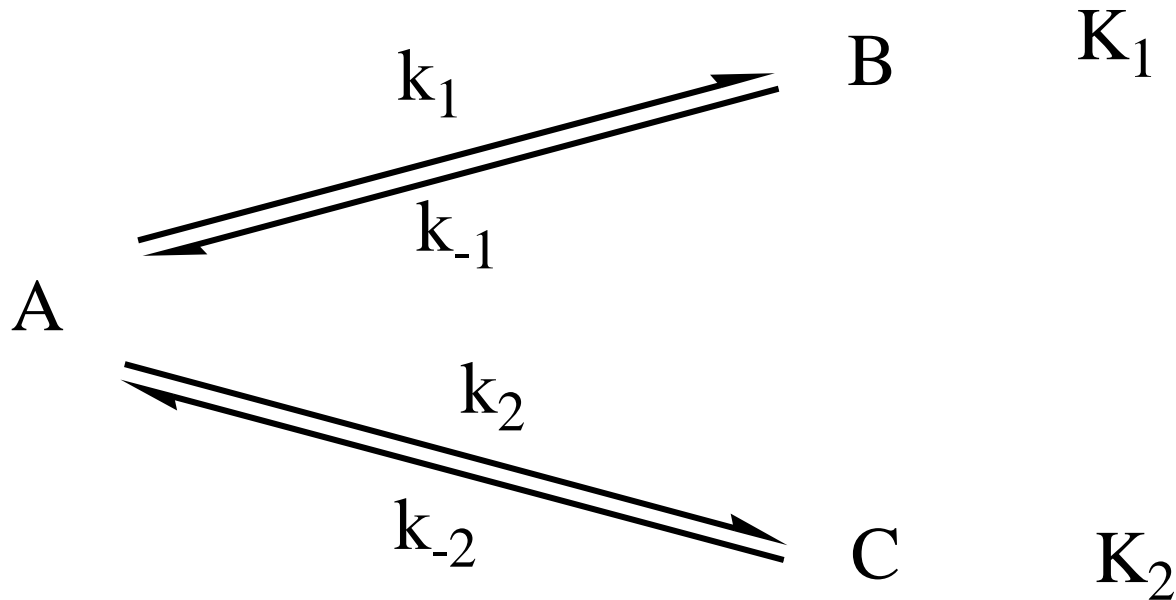
Généralisation : on peut généraliser à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{d[B_i]}{dt} = \sum_{j=1}^p v_{i,j} v_j$$

B_i : espèce chimique; v_j : vitesse de la réaction j ; p : nombre de réaction ayant lieu; $v_{i,j}$: coefficient stœchiométrique algébrique B_i dans la réaction j .

Réactions concurrentes :

Notion de contrôle cinétique/ contrôle thermodynamique



- k_i constantes cinétiques.
- K_i constantes d'équilibre ou constantes thermodynamiques.

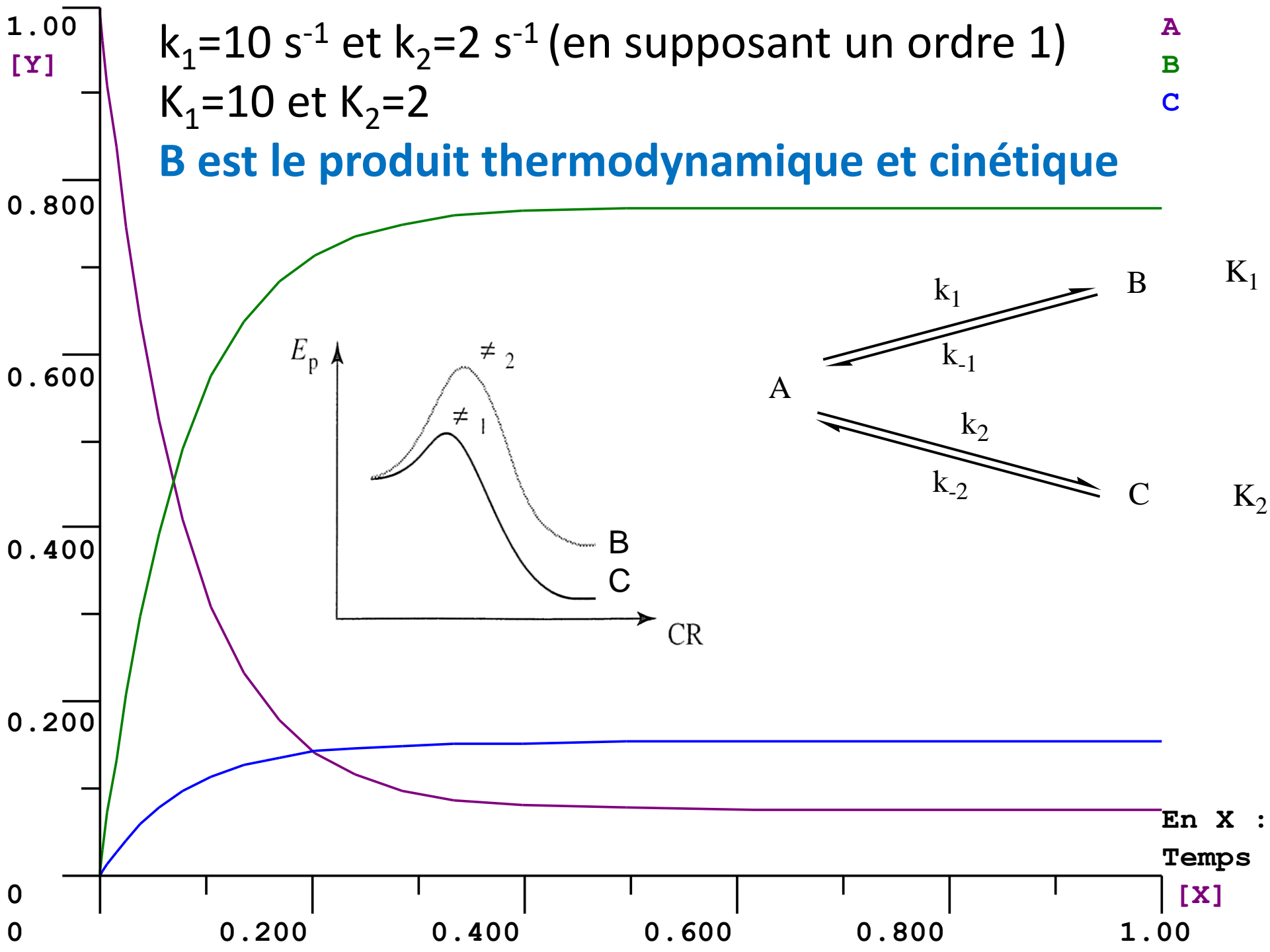
- Si $K_1 < K_2$, C est plus favorisé thermodynamiquement que B:

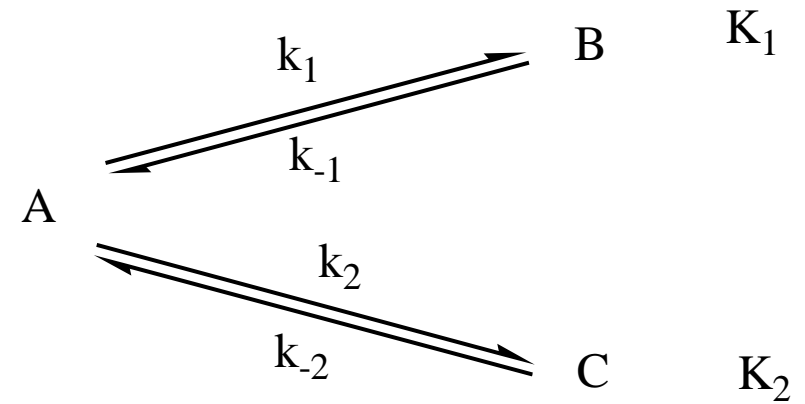
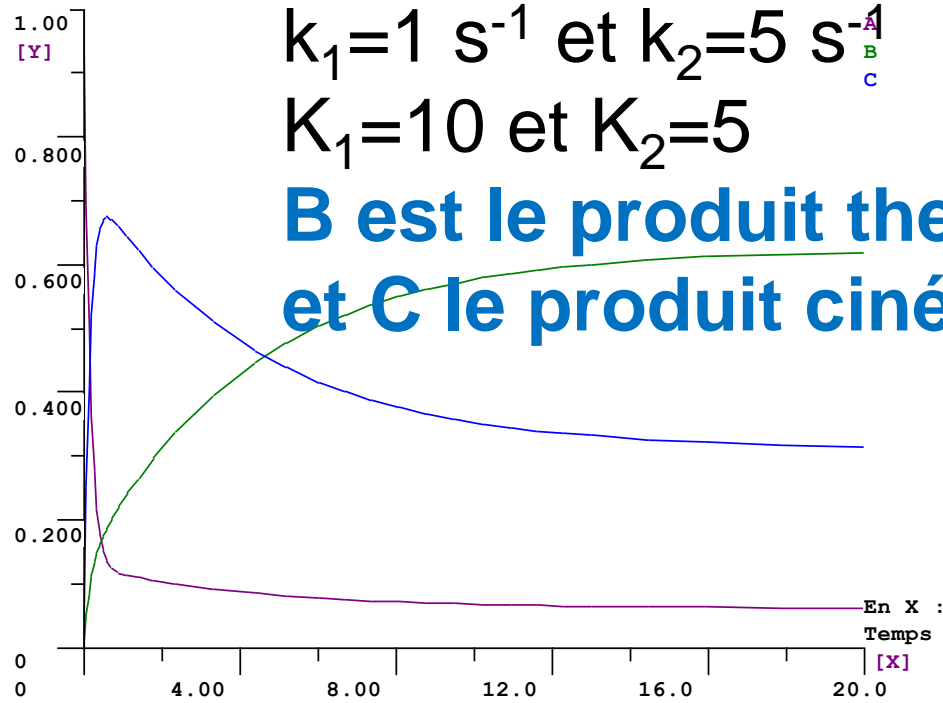
C est le produit Thermodynamique.

- Si $k_1 > k_2$, B est formé plus rapidement que C:

B est le produit Cinétique.

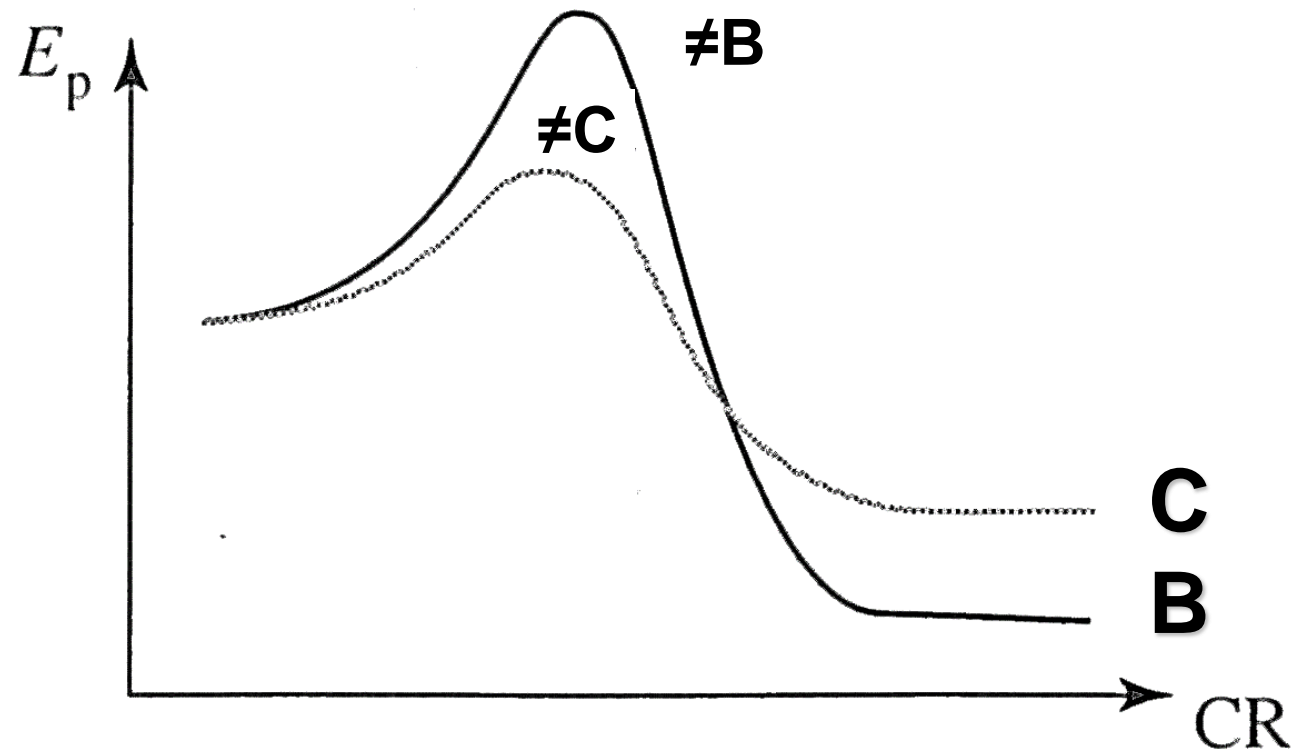
Le plus souvent le produit cinétique est le produit thermodynamique (même relation d'ordre entre les K_i et les k_i).

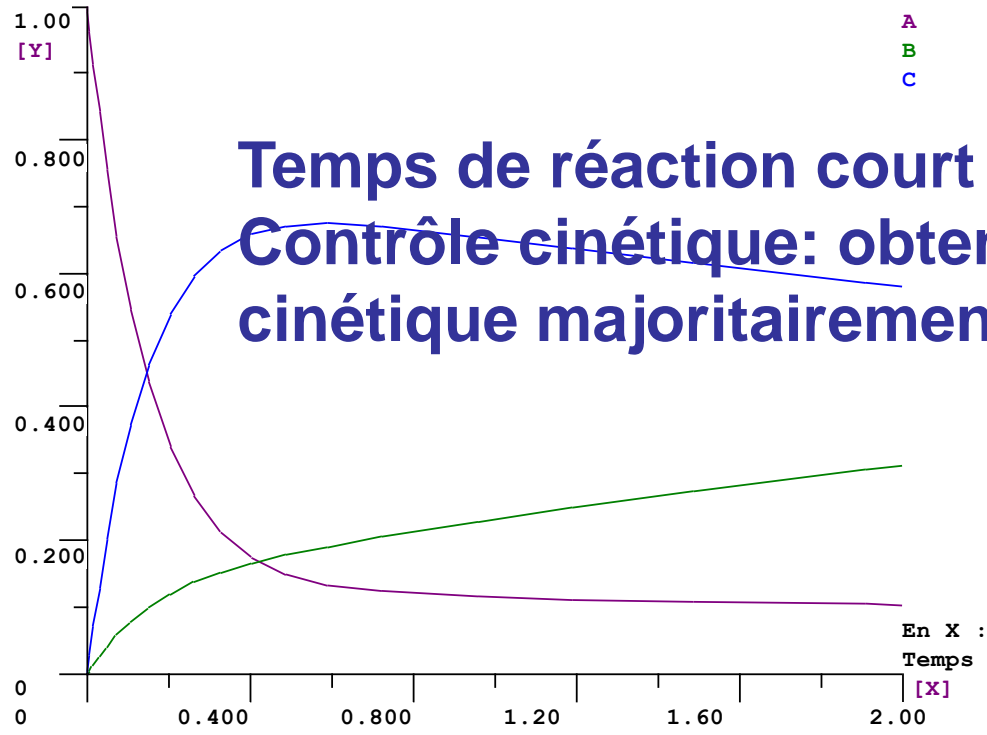




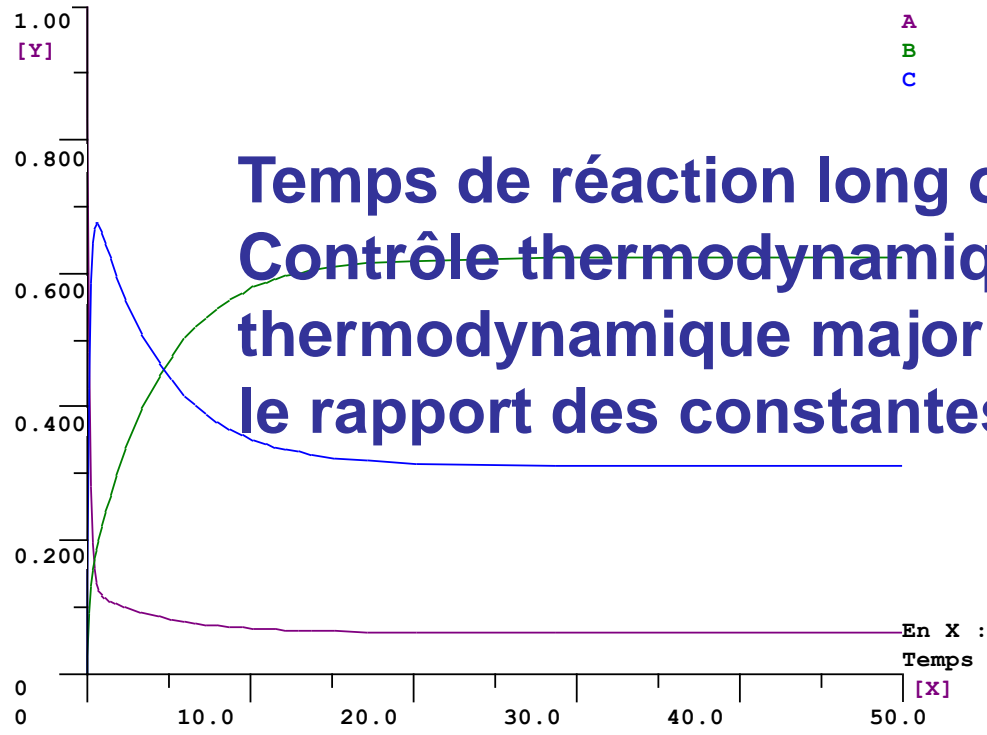
B produit thermodynamique

C produit cinétique

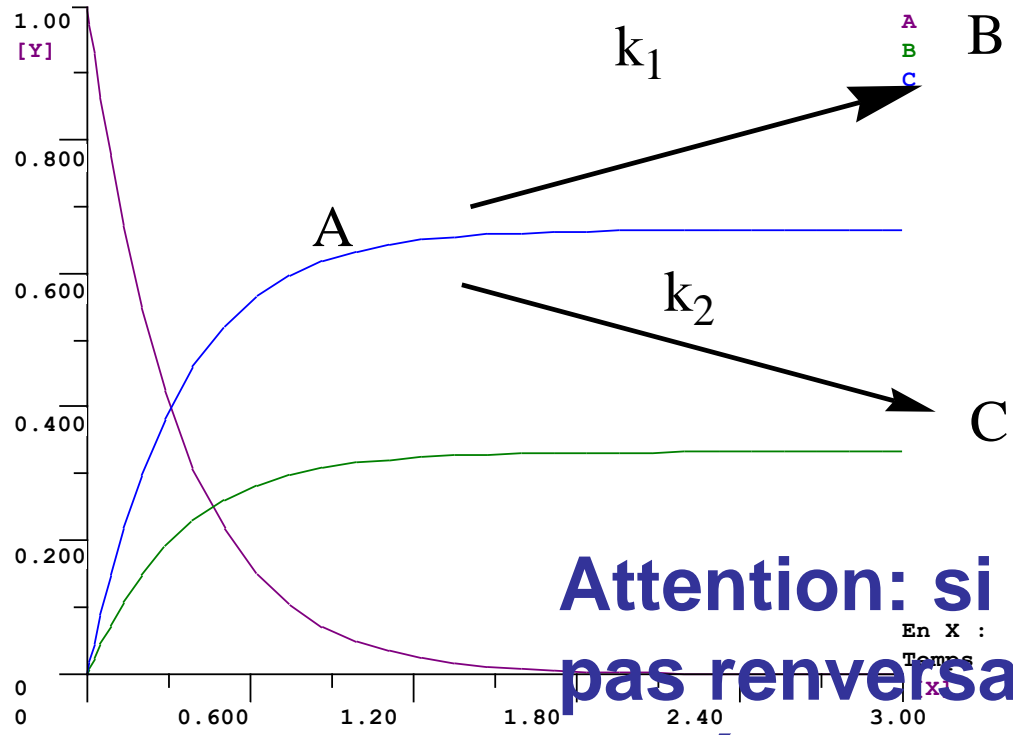




**Temps de réaction court ou faible température:
Contrôle cinétique: obtention du produit
cinétique majoritairement**



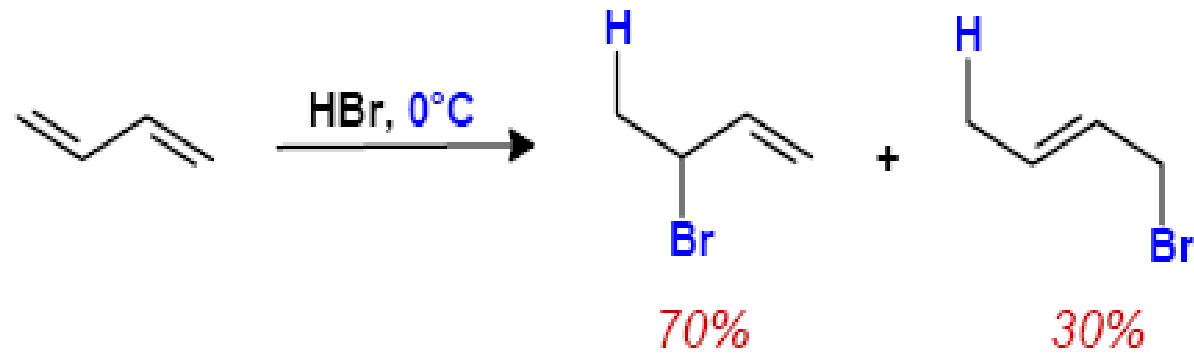
**Temps de réaction long ou forte température:
Contrôle thermodynamique: obtention du produit
thermodynamique majoritairement (obtenu suivant
le rapport des constantes d'équilibre.)**



Attention: si les réactions ne sont pas renversables, le système est forcément sous contrôle cinétique.

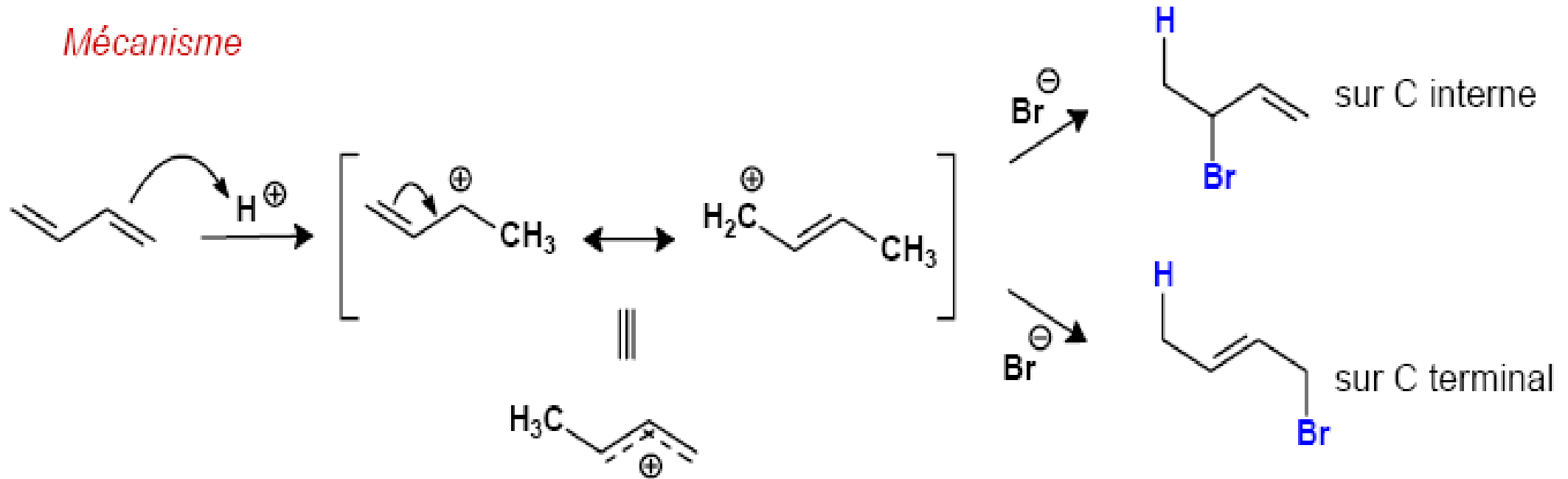


Addition de HBr sur le buta-1,3-diène



Le produit majoritaire résulte d'une addition de type **Markovnikov** sur une des oléfines

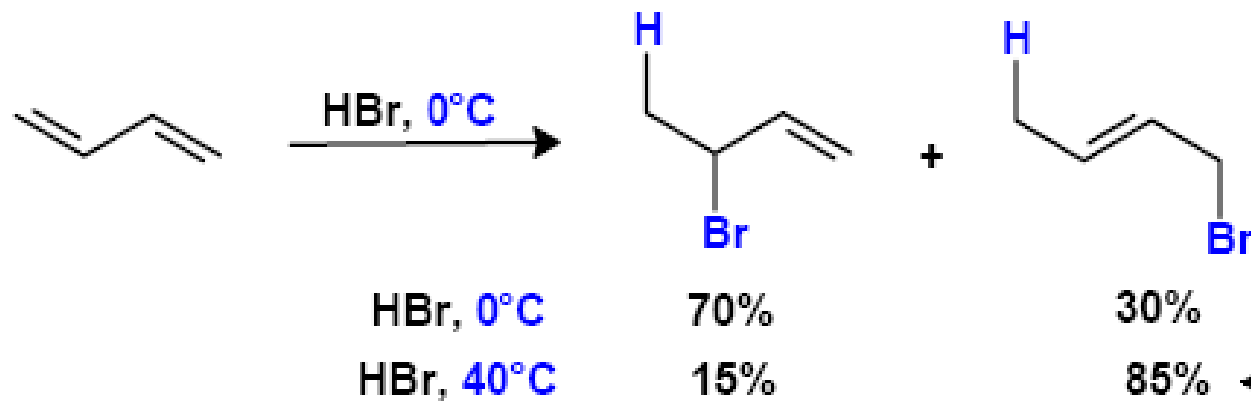
Mécanisme



Cation allylique stabilisé par résonance

Est-il possible de modifier les proportions des produits d'addition ?

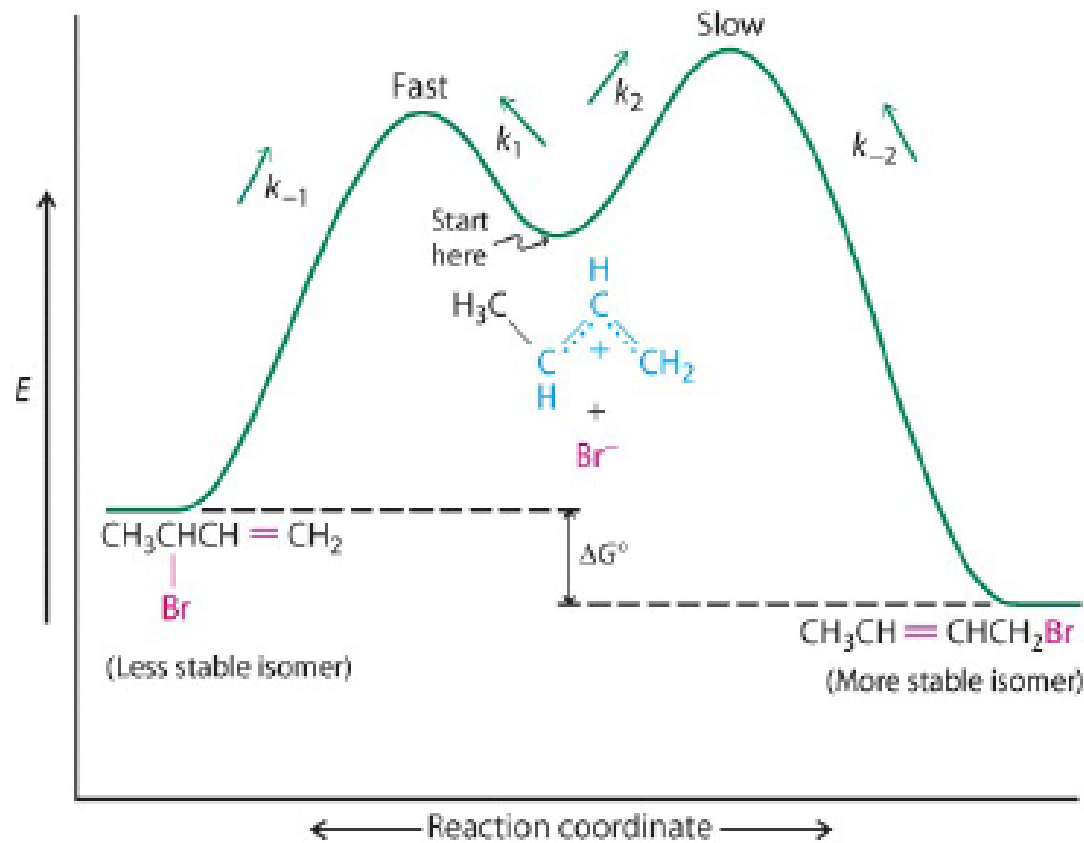
Contrôles thermodynamique et cinétique



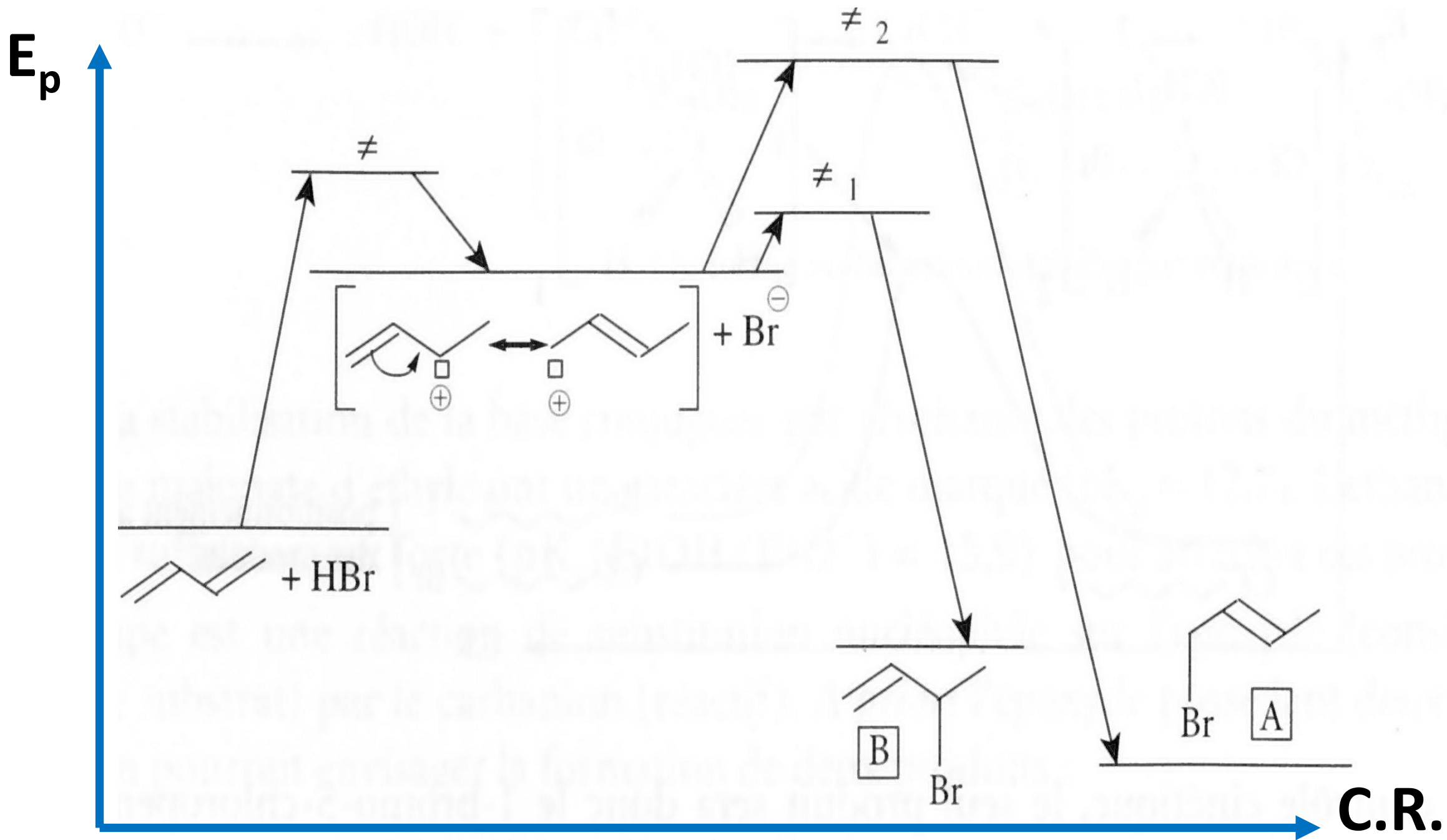
A 40°C, les produits sont en équilibre et le rapport reflète leur stabilité thermodynamique relative



Contrôle thermodynamique



A 0°C, le produit cinétique (le moins stable) prédomine car la réaction inverse (k-1) est relativement lente. A 40°C, la réaction inverse est plus rapide permettant l'équilibration vers le produit le plus stable



Approximation de l'état quasi-stationnaire (ARQS) et de l'étape cinétiquement limitante (ECD).

La plupart du temps, les réactions mettent en œuvre plusieurs actes élémentaires qui se succèdent. Ces réactions sont dites complexes.

Le travail du chimiste va consister à établir cette succession d'actes élémentaires qui vont permettre de transformer les réactifs en produits, comme nous le constatons « macroscopiquement ».

Comment valider cette succession d'actes élémentaires ?

- Détection d'intermédiaires réactionnels que l'on détecte par des méthodes spectroscopiques.
- Lois cinétiques qui seront déduites de la succession d'actes élémentaires, lois que l'on confronte à l'expérience et que l'on valide.

Étude de la réaction complexe $A \rightarrow C$ formée des actes consécutifs $A \rightarrow B \rightarrow C$ avec $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = 0$ et $[C]_0 = 0$.



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right. \Leftrightarrow \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1[A] \\ k_1[A] - k_2[B] \\ k_2[B] \end{pmatrix}$$

Désormais, il faut résoudre le système d'équations différentielles :

- De façon **analytique** (on sait le faire mais pas vous ;-)).
- De façon **numérique par analyse numérique par exemple avec Python et la méthode Euler appliquée à un vecteur.**

Méthode d'Euler-Cauchy vectorielle (Python only)

En sciences-physiques, il est rare d'avoir à résoudre des équations différentielles scalaires à l'ordre 1.

on est amené plus souvent à résoudre des systèmes d'équations différentielles d'ordre 1 ou des équations différentielles scalaires d'ordre supérieur (en général d'ordre 2).

On se ramène alors toujours à un système d'équations différentielles d'ordre 1.

La fonction `odeint()` de `scipy` résout très bien des équations différentielles 'vectorielles' : il suffit de se donner une condition initiale Y_0 et une fonction F sous forme vectorielle.

Il est facile de donner une version vectorielle qui pourra s'appliquer à la résolution de tout système d'équations différentielles à l'ordre 1 (et donc à toute équation différentielle scalaire d'ordre supérieur), simplement en remplissant une liste de vecteurs.

La fonction à définir **EulerCauchyVect** prendra comme arguments (Python Only) :

1. La fonction sous forme vectorielle
2. Les conditions initiales, sous forme d'un vecteur Y_0
3. Les bornes a ; b de résolution
4. le pas h ou le nombre de points $n + 1$ avec $h = (b-a)/n$ et résout l'équation différentielle d'ordre 1 (scalaire ou vectorielle) :

$$d(y(t))/dt = F(y,t) \text{ avec } y(0) = y_0.$$

Avec Python....

```
def EulerCauchyVect(F,y0,a,b,h):  
    y = y0  
    t = a  
    T = [a]  
    Y = [y0]  
    while t+h <= b:  
        y = y + h * F(y,t)  
        Y.append(y)  
        t += h  
        T.append(t)  
    return (T, Y)
```

Résolution (PYTHON)

```
import numpy as np
```

```
k1 = 1
```

```
k2 = 2
```

```
F = lambda Y, t: np.array([-k1*Y[0], k1*Y[0] -k2*Y[1], k2*Y[1]])
```

Fonction F

```
Y0 = np.array([1, 0, 0]) # Condition initiale
```

```
T, Sol = EulerCauchyVect(F,Y0,0,4.70,0.1)
```

Tracé

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
plt.plot(T, Sol)
```

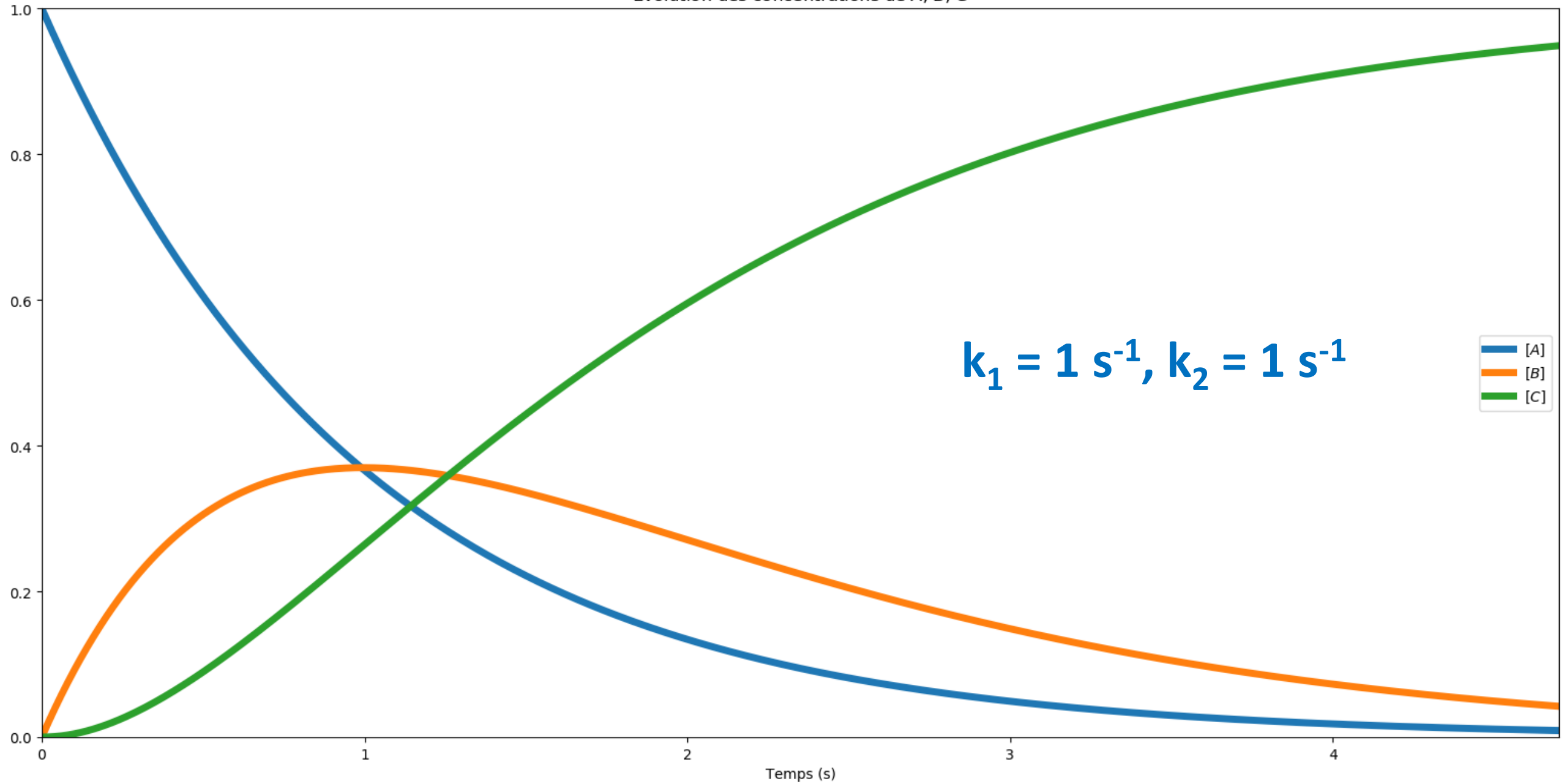
```
plt.title('Evolution des concentrations de $A$, $B$, $C$')
```

```
plt.legend(('[A]', '[B]', '[C]'))
```

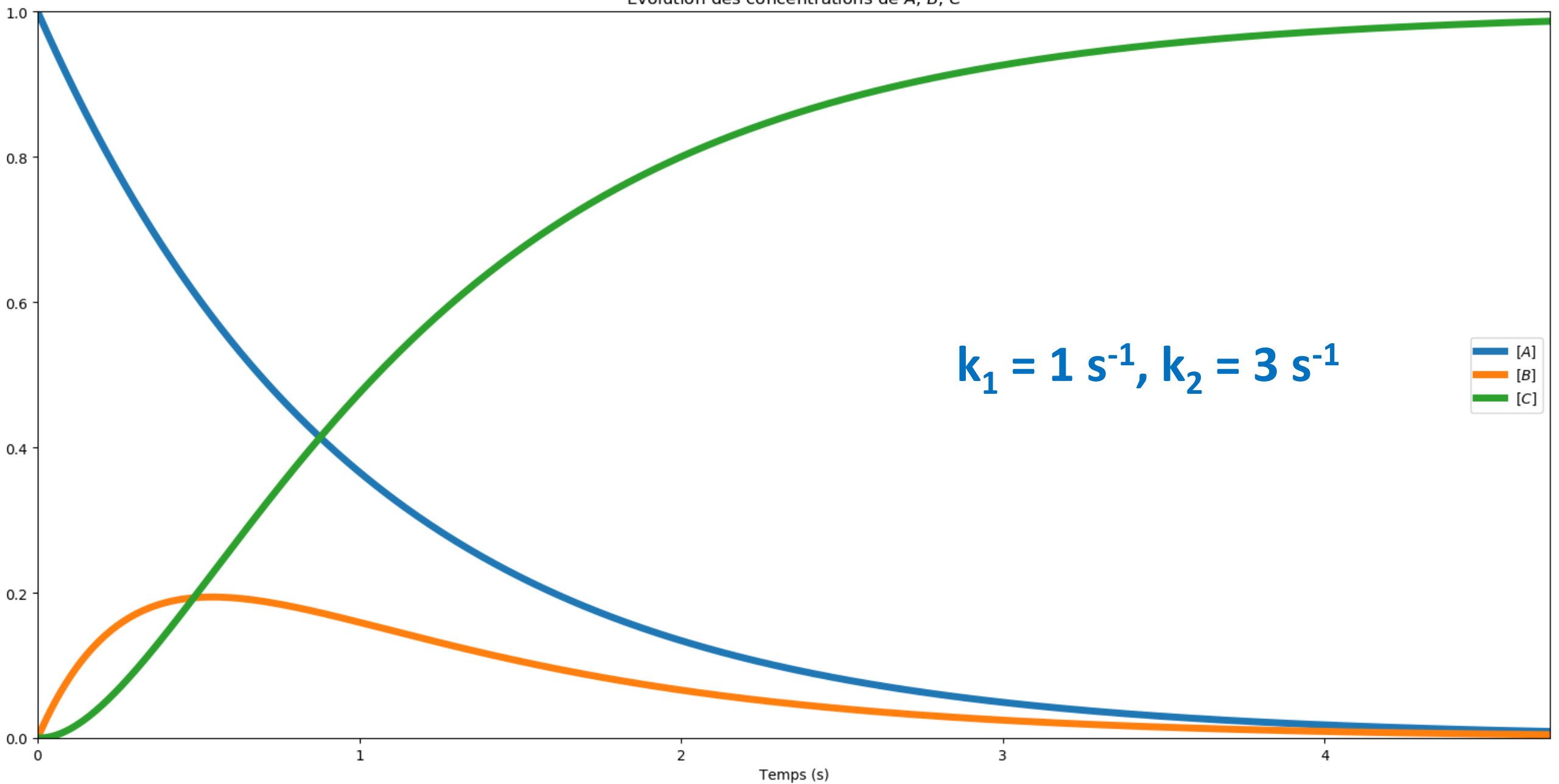
```
plt.xlabel('Temps (s)')
```

```
plt.show()
```

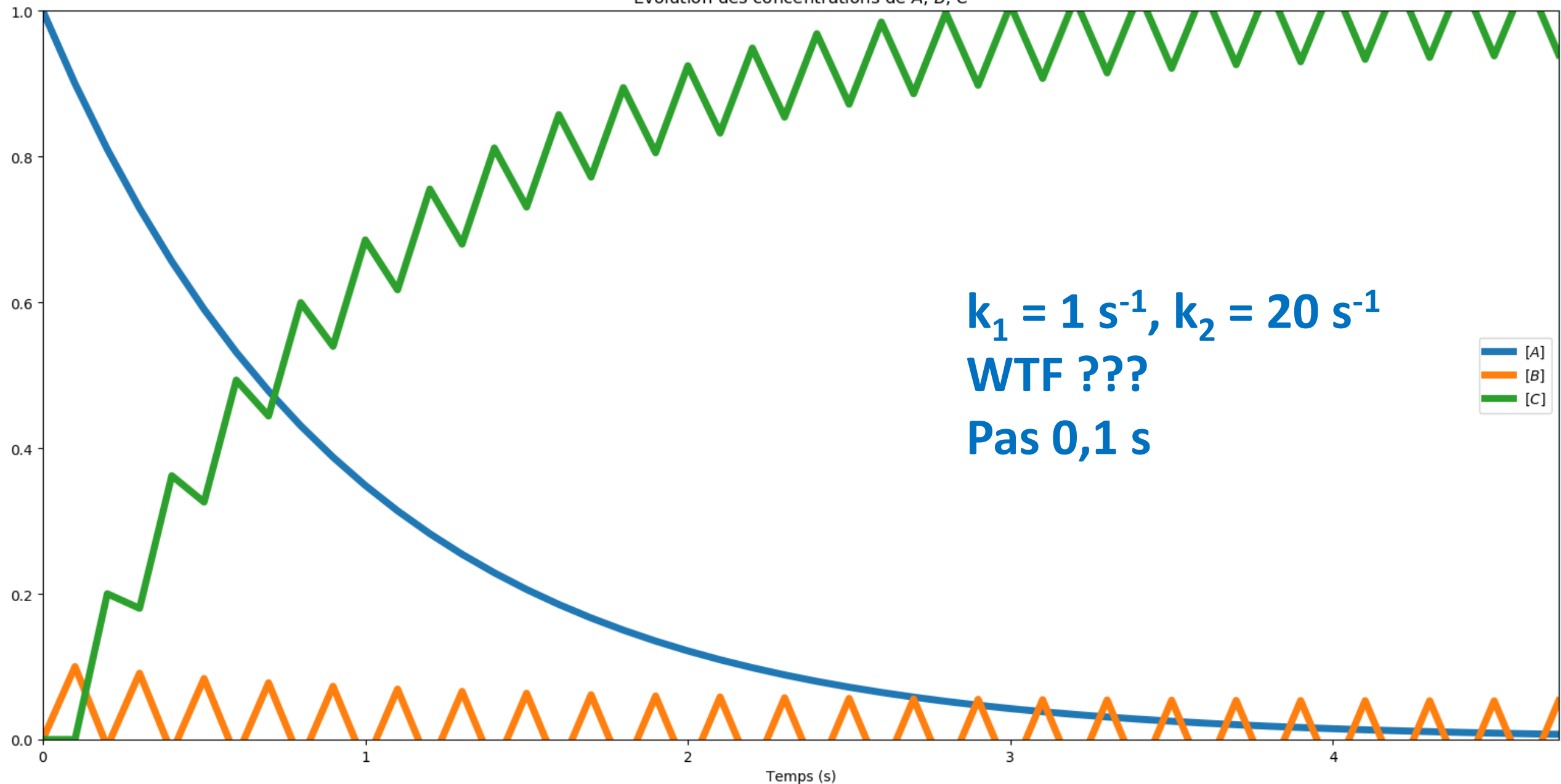
Evolution des concentrations de A, B, C



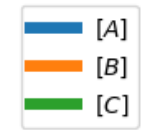
Evolution des concentrations de A, B, C



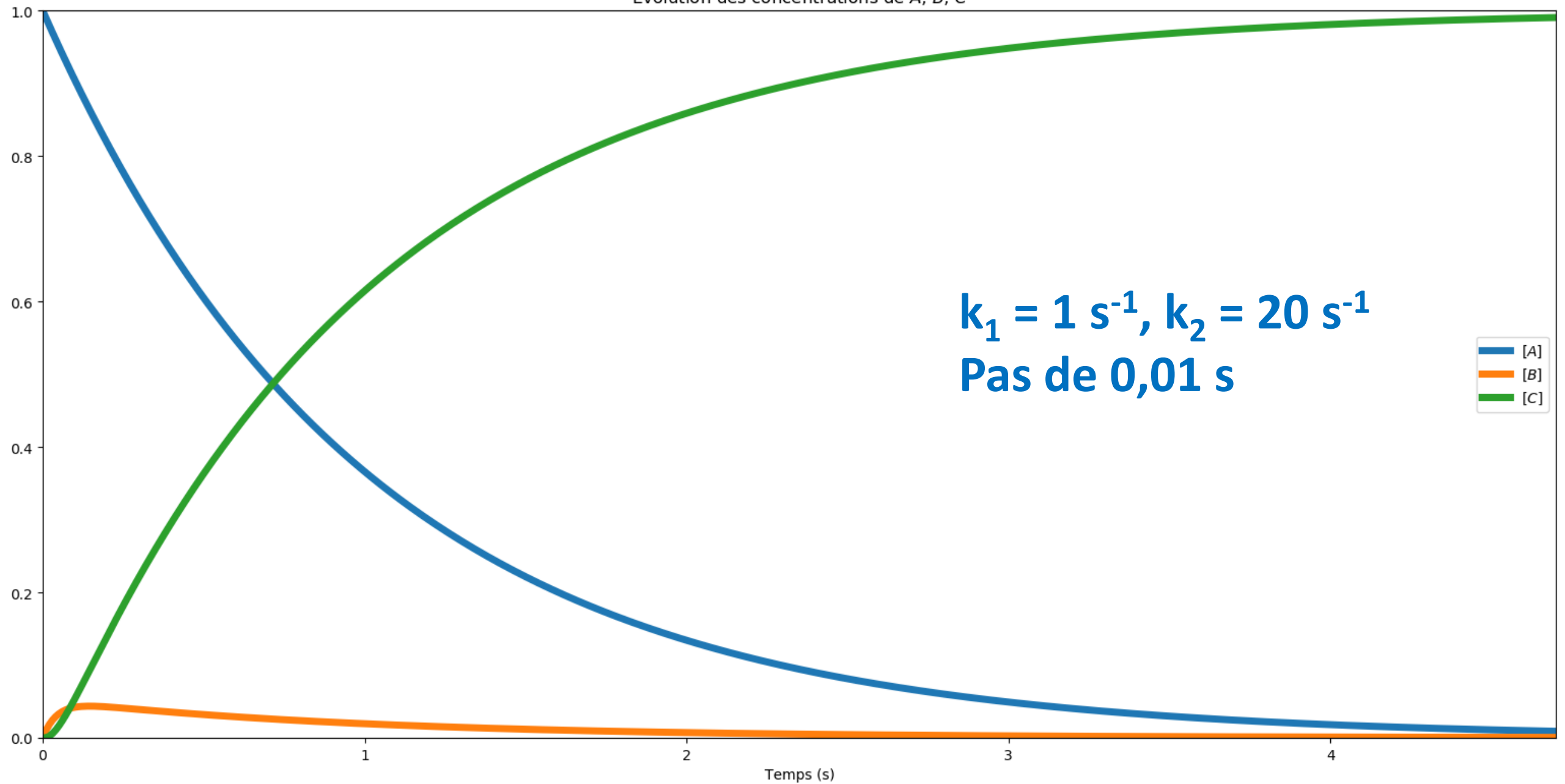
Evolution des concentrations de A, B, C



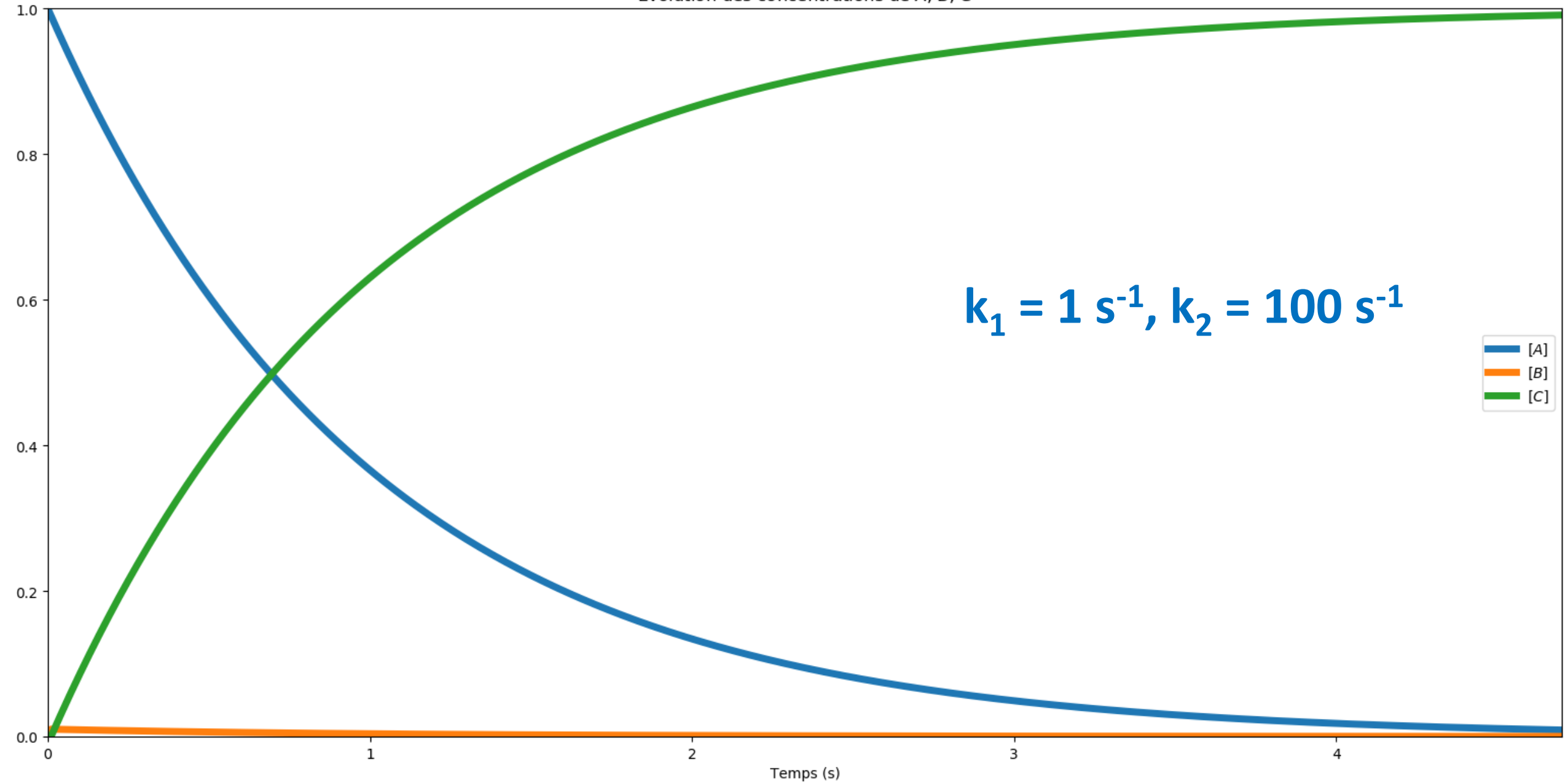
$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 20 \text{ s}^{-1}$
WTF ???
Pas 0,1 s



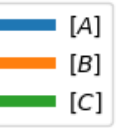
Evolution des concentrations de A, B, C



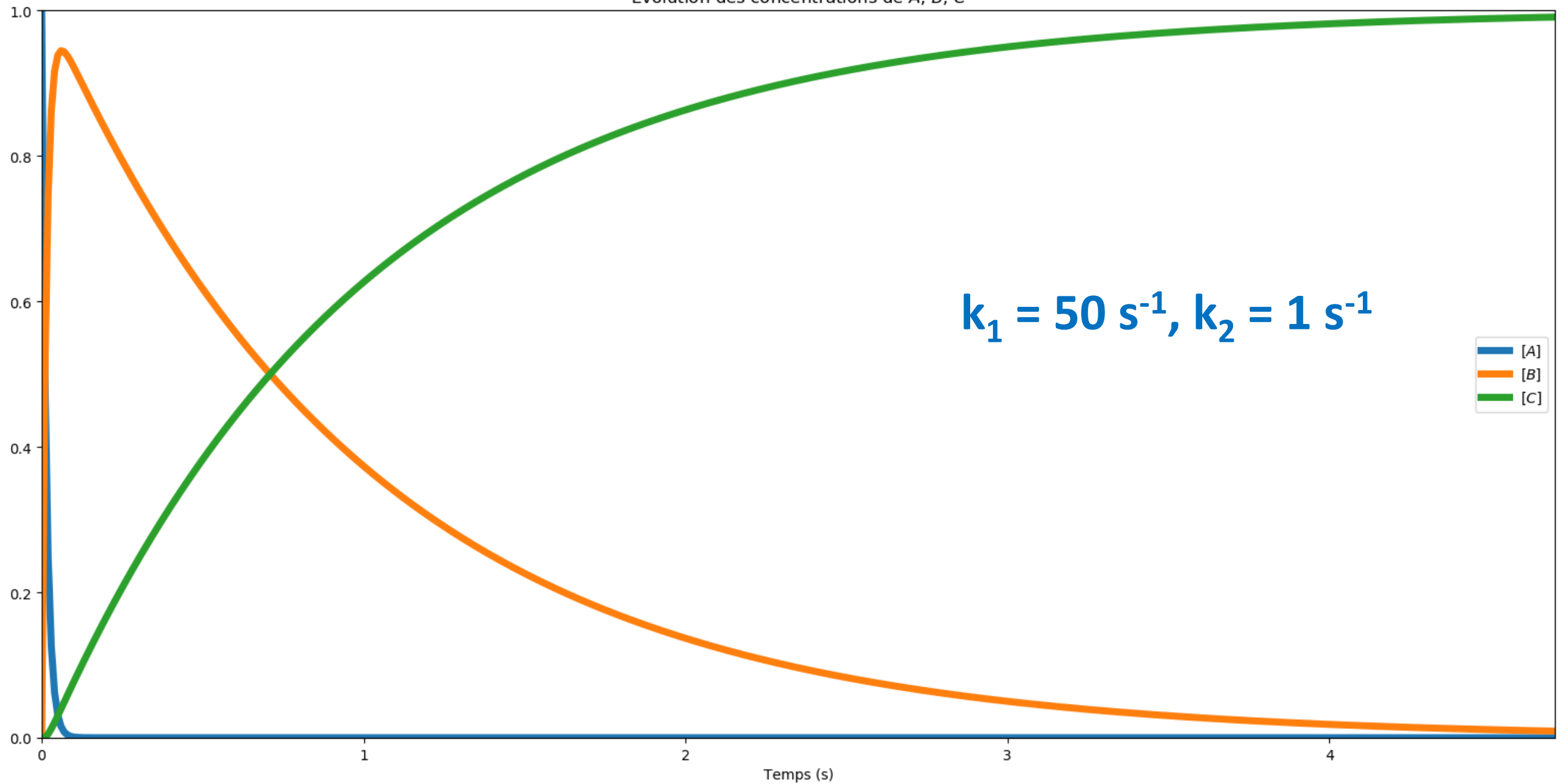
Evolution des concentrations de A, B, C



$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$



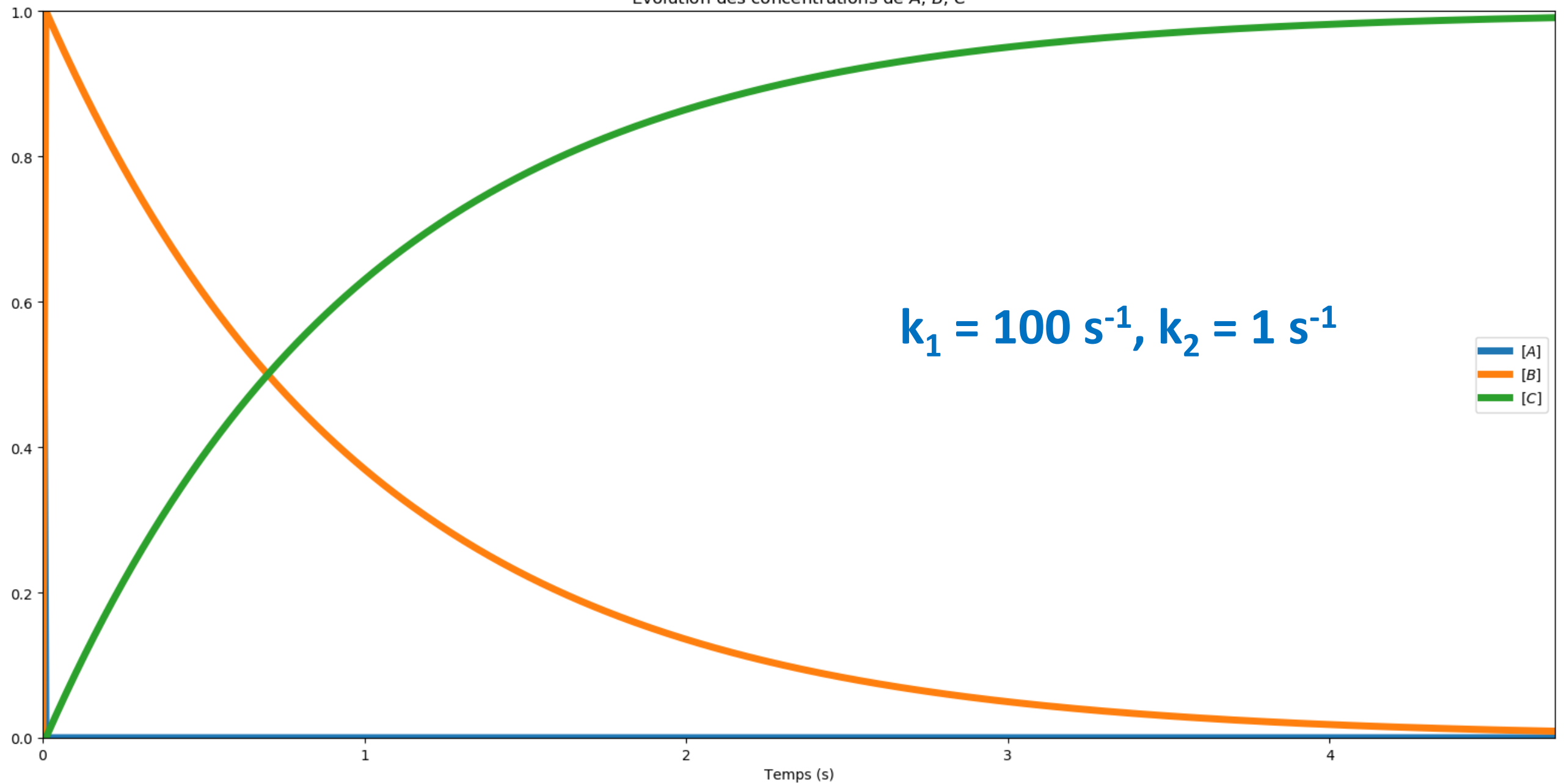
Evolution des concentrations de A, B, C



$k_1 = 50 \text{ s}^{-1}, k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$

- [A]
- [B]
- [C]

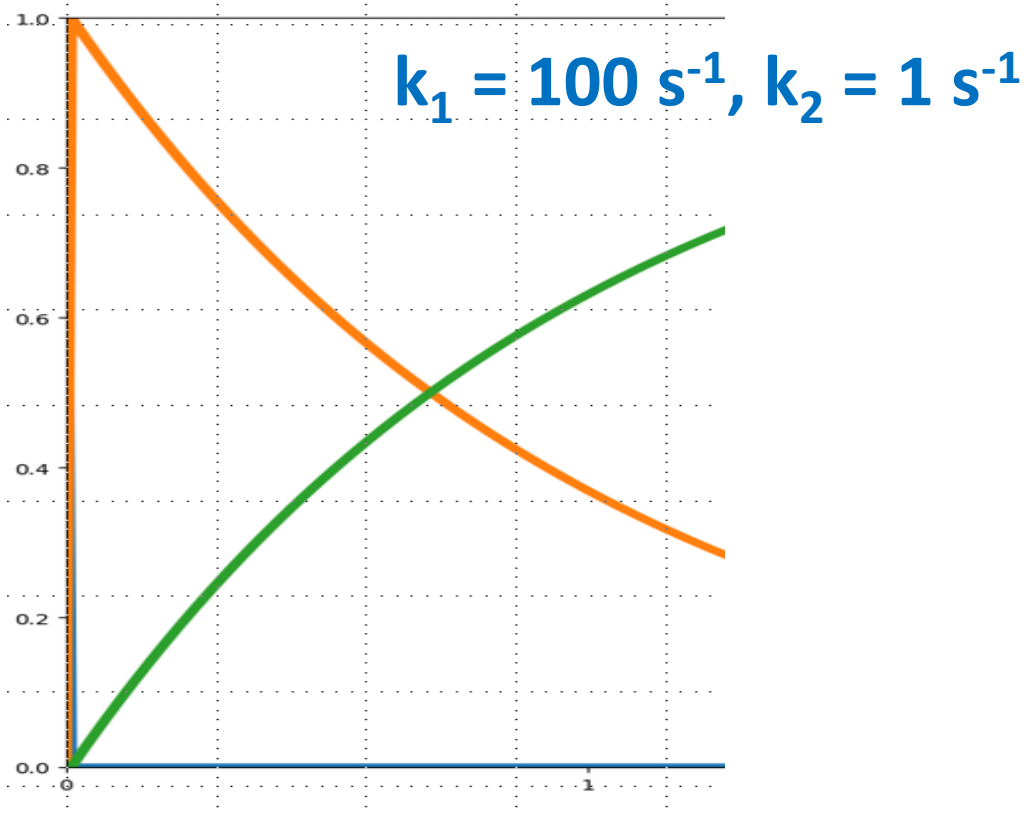
Evolution des concentrations de A, B, C



Etudes de deux cas limites

1^{er} cas limite : k_2 négligeable devant k_1 :

Nous remarquons que la concentration maximale en B est proche de la concentration initiale de A : B est donc un intermédiaire réactionnel qui s'accumule dans le milieu, et tout se passe comme si la formation de C ne commençait qu'après la disparition de A.



Tout se passe comme si C se formait à partir de A avec une constante de vitesse k_2 au cours d'une réaction $A \rightarrow C$ de constante de vitesse k_2 .

C'est l'étape 2 qui limite la vitesse de formation du produit 2 :
on dit que 2 est l'étape cinétiquement déterminante ou limitante
(ECD ou ECL).

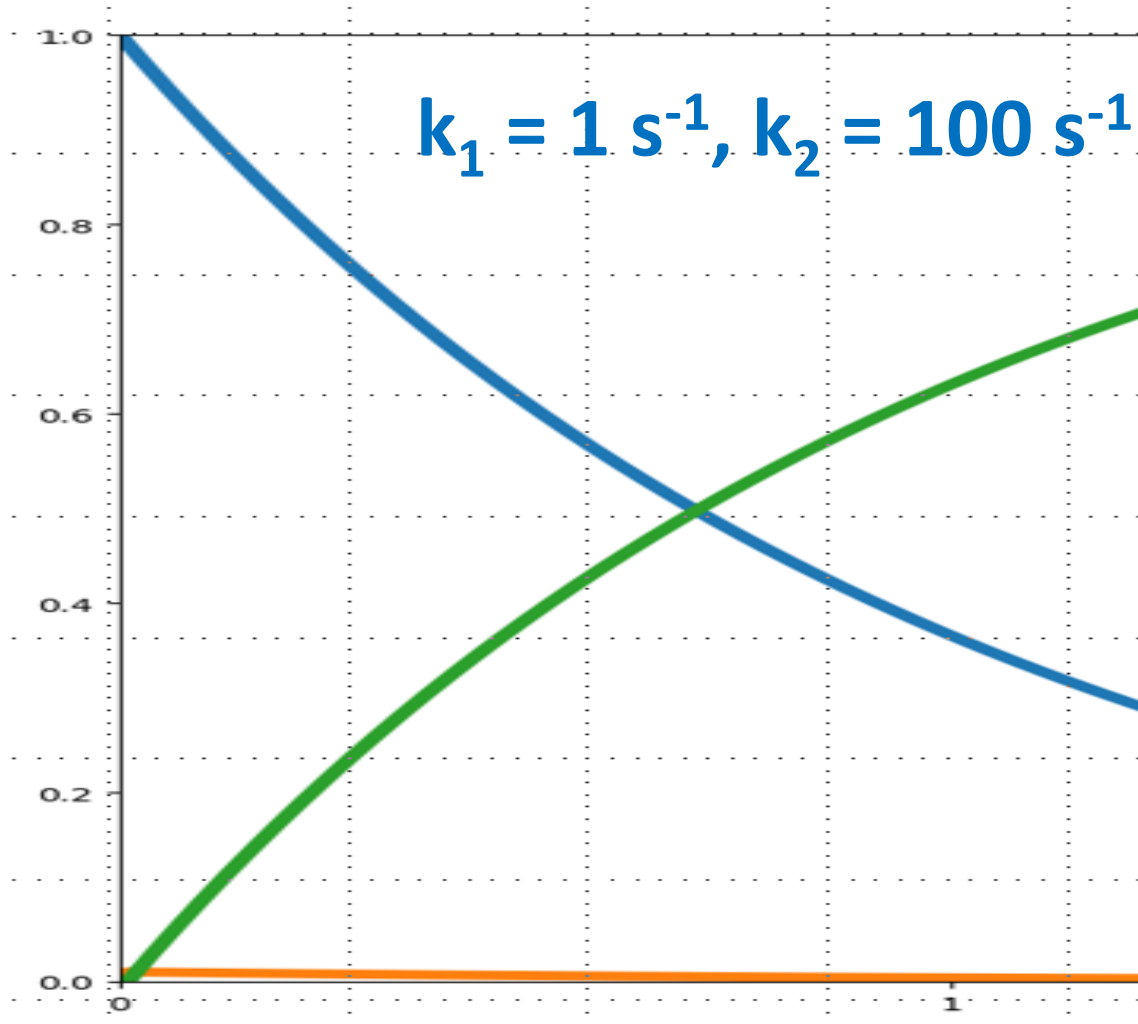
Comme dans un relais où c'est le coureur le moins rapide qui
ralentit l'ensemble de la course d'une équipe,
l'étape la plus lente impose la vitesse de tout le mécanisme
réactionnel :

$$V \approx V_{\text{ECD}}$$



2nd cas limite : k_1 négligeable devant k_2 :

Nous remarquons que la concentration maximale en B est atteinte très vite et est extrêmement faible : tout se passe comme si, dès qu'apparaît B formée par l'étape 1, celle-ci disparaît immédiatement par l'étape 2.



Tout se passe comme si C se formait à partir de A avec une constante de vitesse k_1 cette fois au cours d'une réaction $A \rightarrow C$ de constante de vitesse k_1 .

On dit que 1 est l'étape cinétiquement déterminante ou limitante (ECD ou ECL).

Approximation des états quasi-stationnaire (A.E.Q.S) ou principe de Bodenstein.

La situation $k_2 \gg k_1$ correspond également à une situation plus complexe où un intermédiaire intervenant dans plusieurs réactions (que nous n'appellerons plus B mais **IR**) ne s'accumule pas dans le milieu et est très réactif : après une petite période initiale, appelée «période d'induction», **IR reste en concentration très très faible, voisine de 0 et constante.**

Lorsque les conditions suivantes sont réalisées pour l'IR, **nous lui appliquerons l'approximation des états quasi-stationnaires.**

l'Approximation des Etats Quasi-stationnaires (ARQS) :

Soit un intermédiaire réactionnel IR formé par une réaction et consommé par un ensemble d'autres réactions.

Si l'une de ces réactions est beaucoup plus facile que la réaction de formation de IR alors après une période d'induction :

- $\frac{d[IR]}{dt}$ est négligeable devant les vitesses de formation des produits et les vitesses de disparition des réactifs.
- [IR] est dit dans un état quasi stationnaire et cela se traduit mathématiquement par : $\frac{d[IR]}{dt} \approx 0$.

NB : ne jamais dire que la vitesse de formation ou de disparition de IR est nulle ! Si elle l'était il n'y aurait pas de réaction.

Attention : l'AEQS n'est applicable que si IR est un intermédiaire réactionnel très réactif :
Il doit avoir une durée de vie très courte.



Quels seront les intermédiaires réactionnels I qui seront concernés par l'AEQS ?

Ce seront les carbocations, les carbanions, les radicaux et les espèces connues pour leur instabilité.

Dans les autres cas, l'énoncé vous précisera si vous pouvez ou non appliquer l'AEQS.

Approximation du pré-équilibre rapide

Cette approximation pourra s'utiliser quand un équilibre précède des actes élémentaires successifs et si cet équilibre a le temps de s'établir donc s'il est «rapide ».

Approximation du pré-équilibre rapide :

Si une étape est renversable et que les vitesses dans le sens direct et indirect sont très grandes devant les vitesses des autres étapes, on pourra considérer que l'équilibre thermodynamique pour cette étape est atteint à chaque instant :

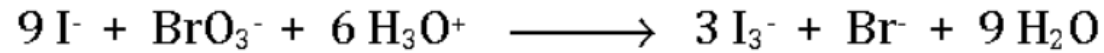
- les vitesses dans les sens direct et indirect sont égales :

$$v_1 = v_{-1}$$

- les concentrations des espèces intervenant dans cet équilibre vérifient à chaque instant la loi de Guldberg et Waage associée à cette étape :

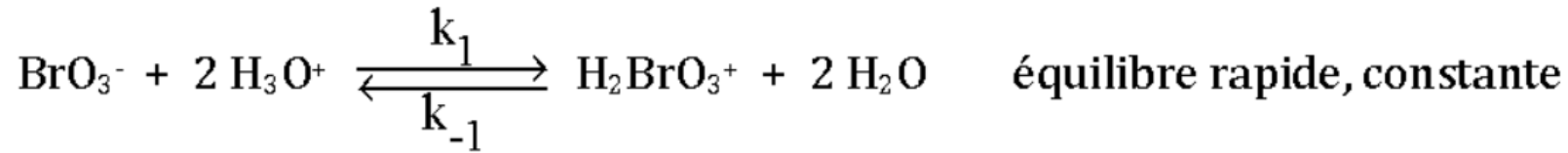
$$K^\circ = \prod_i [B_i]^{\nu_i}$$

Approximation du pré-équilibre rapide

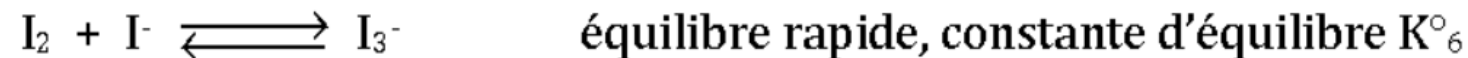
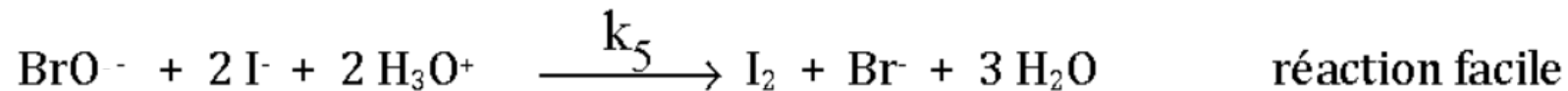
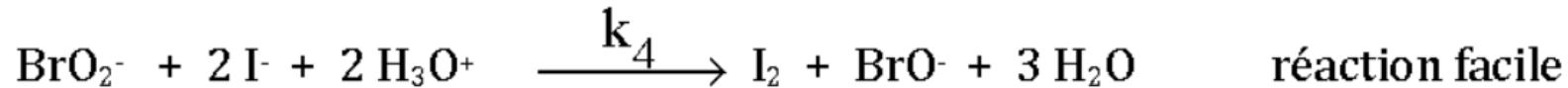
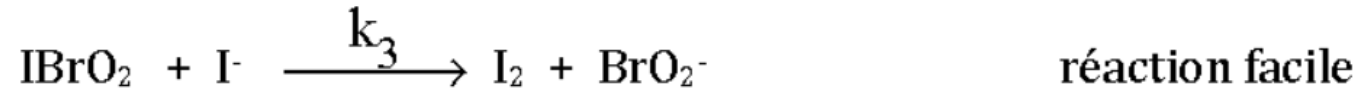
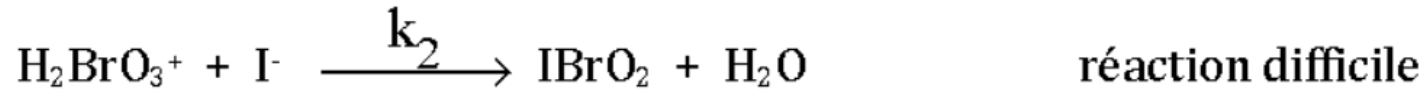


La loi de vitesse v de cette réaction a été déterminée expérimentalement et elle se présente sous la forme : $v = - d[\text{BrO}_3^-]/dt = k.[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-]$ où k est la constante de vitesse de la réaction

Le mécanisme envisagé pour la réaction est le suivant :



d'équilibre K°_1



Peut-on appliquer l'AEQS aux intermédiaires H_2BrO_3^+ et IBrO_2 ? Expliquer.

Établissement d'un mécanisme réactionnel

Méthode

❑ Première étape : étude expérimentale

Analyse du mélange en fin de réaction (produits majoritaires, produits secondaires, ...)

Analyse en temps réel : identification des intermédiaires réactionnels

Détermination de la loi de vitesse expérimentale

❑ Deuxième étape : **modélisation par un mécanisme**

❑ Troisième étape : **la loi cinétique trouvée par l'étude du mécanisme doit être la même que la loi expérimentale**

Mécanisme catalytique

□ définition d'un catalyseur

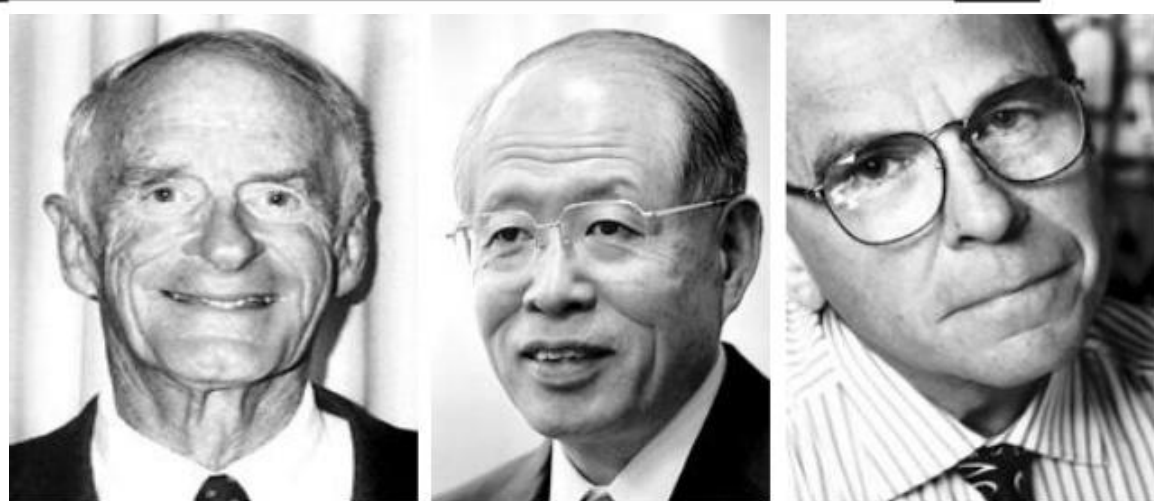
Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique possible thermodynamiquement sans subir lui-même de modifications permanentes. Il ne figure pas dans l'équation de la réaction et ne modifie pas l'état d'équilibre du système.

□ Propriété :

Un catalyseur apparait dans le mécanisme : il est consommé par un acte élémentaire pour former un intermédiaire réactionnel mais est régénéré plus loin. **NE PAS CONFONDRE AVEC UN IR**



*premières images d'une émission télévisée
expliquant la catalyse, le 26 avril 1957...*



William S. Knowles

Ryoji Noyori

K. Barry Sharpless

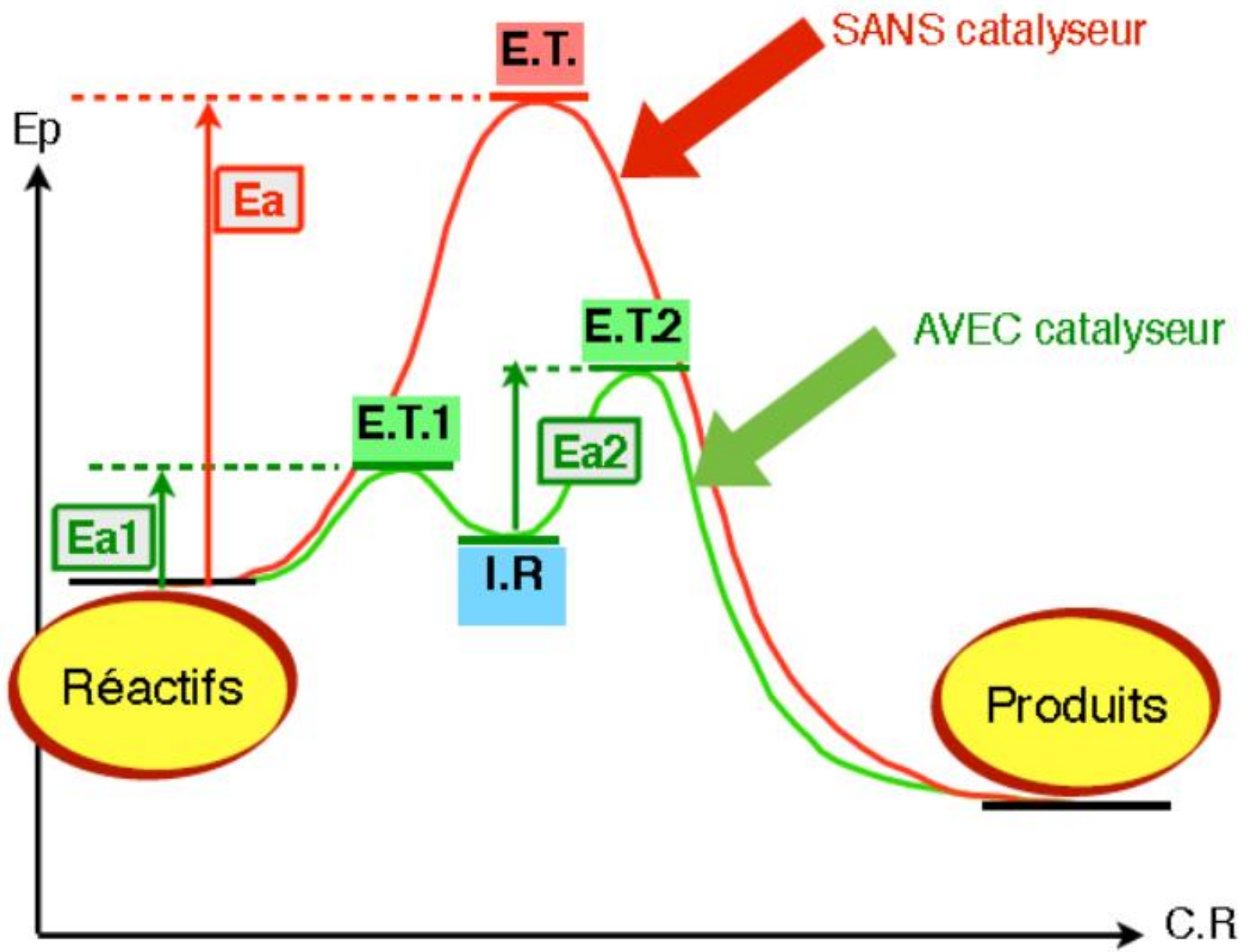
*"for his work on chiral catalysed oxidation reactions".
(2001)*



10/28/2015

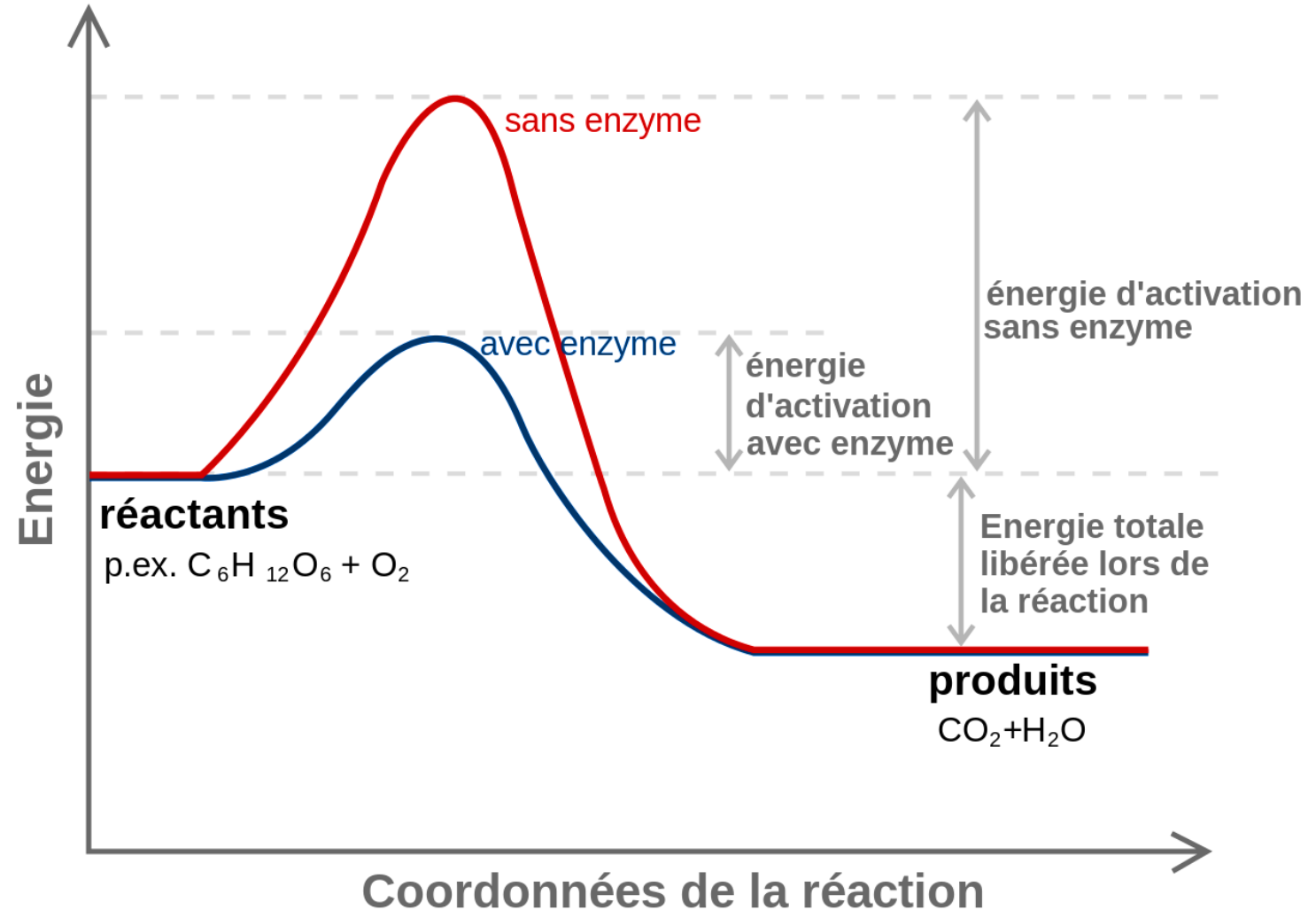


La **catalyse** est un terme inventé par Jöns Jacob Berzélius (1779-1848), en 1836, qui provient du grec « *katalusis* », action de dissoudre : il désigne l'ensemble des effets produits par les catalyseurs.

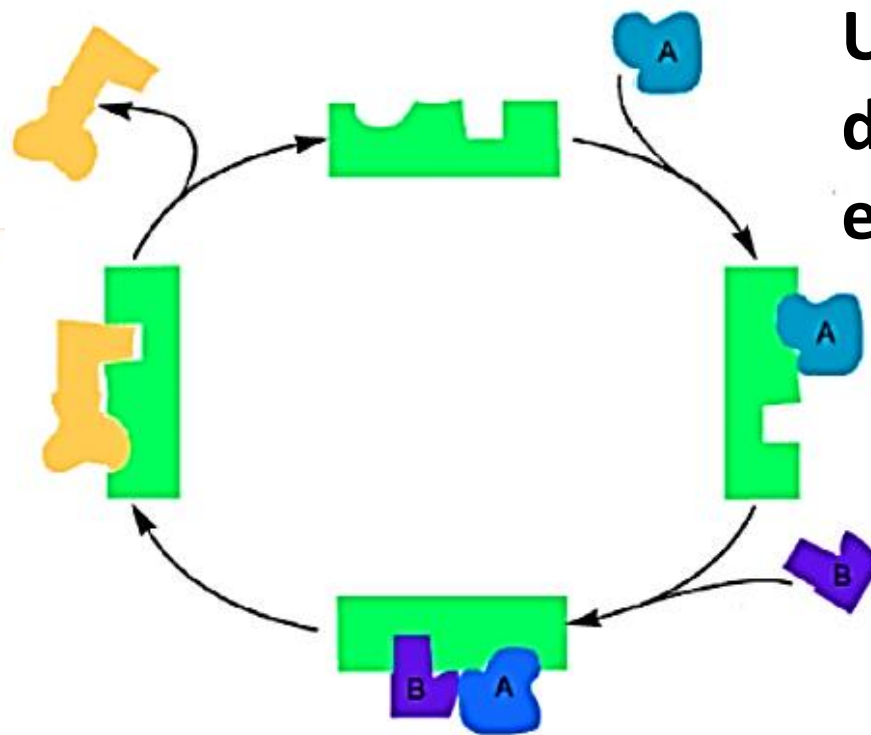
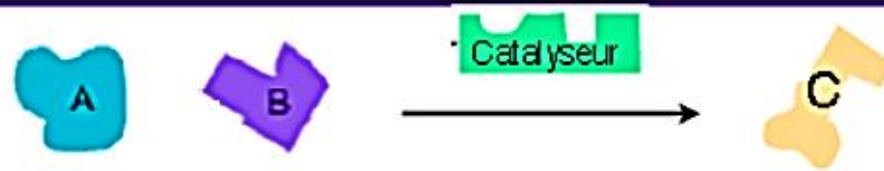


Il existe trois grands types de catalyse :

- La catalyse hétérogène (cf hydrogénation des alcènes)
- la catalyse homogène (réactifs et catalyseurs dans la même phase)
- la catalyse enzymatique



La réaction s'écrit : $A + B = C$
soit :



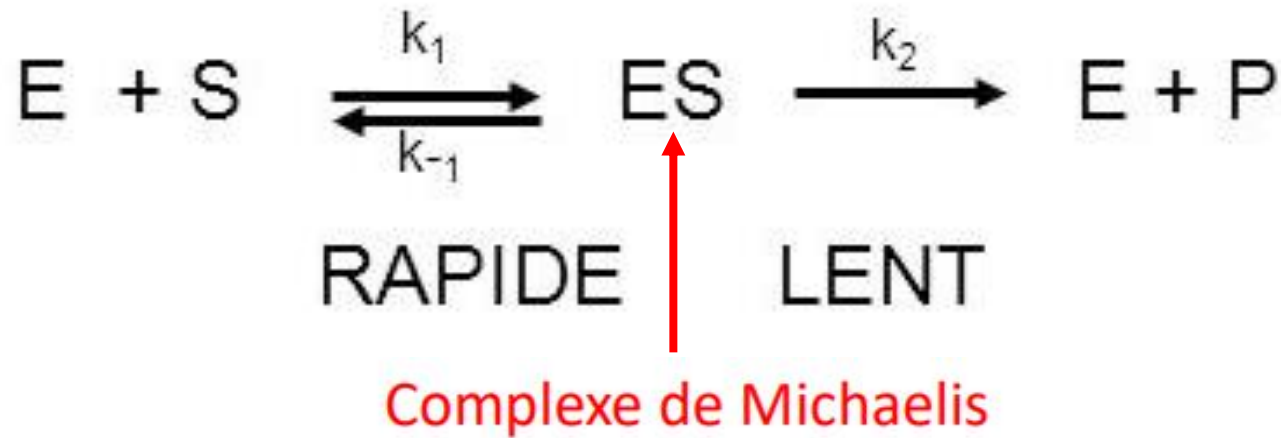
Une possibilité
de catalyse par
effet chélate



Leonor Michaelis
Allemand ; 1875-1949



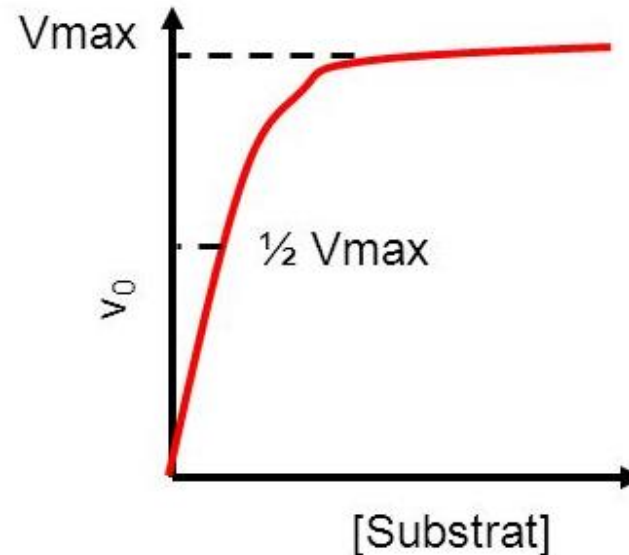
Maud menten
Canadienne ; 1879-1960

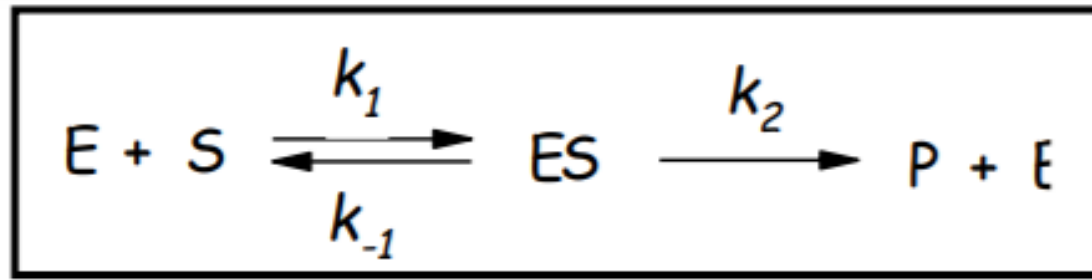


Selon ce modèle, lorsque [S] devient suffisamment grand pour capter toute l'enzyme sous forme ES, la deuxième étape devient limitante et la réaction insensible à l'augmentation de substrat.

Vitesse maximale = V_{max}

Cinétique de Michaelis-Menten





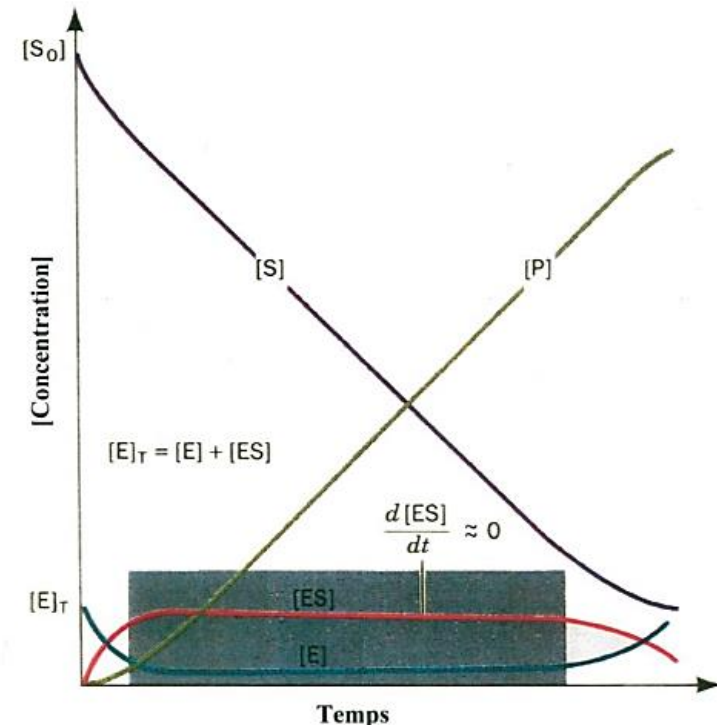
Vitesse globale de la réaction : $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$

Vitesse de production de ES : $\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$

Mesurable : $[E]_{tot} = [E] + [ES]$

Approximation de l'état stationnaire :

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



$$\text{d'où } [ES] = \frac{k_1[E]_{tot}[S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

$$\Rightarrow v = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_{tot}[S]}{K_M + [S]}$$

$$\text{avec } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

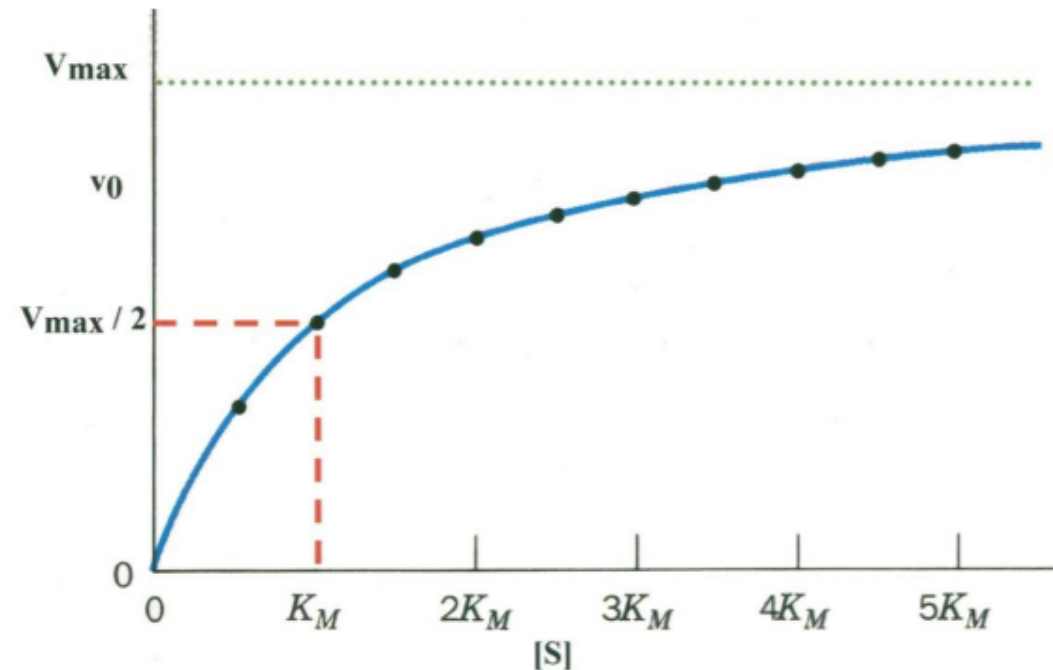
constante de Michaelis-Menten (mol.L⁻¹)

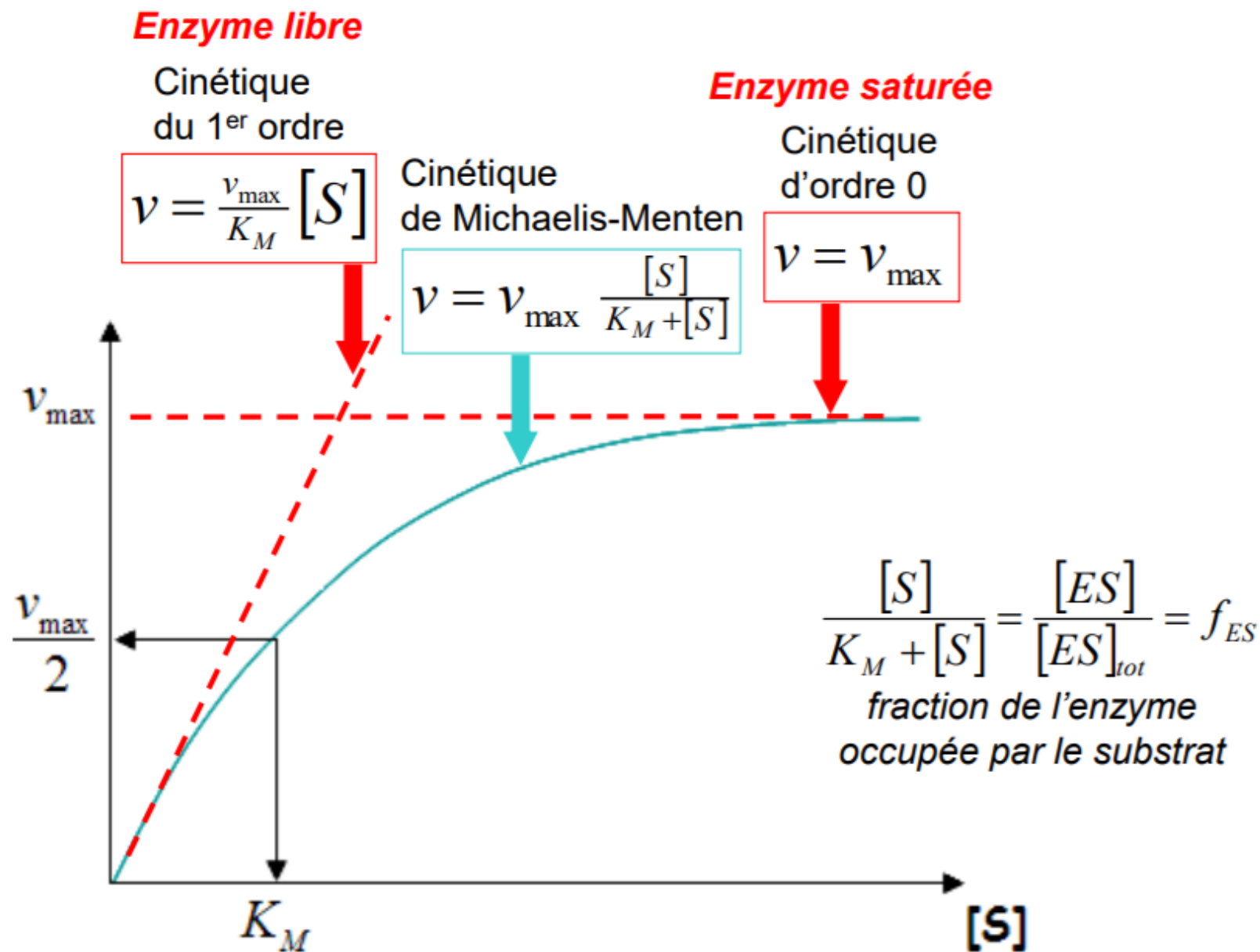
Taux de catalyse maximal : lorsque tous les sites sont saturés : $[E]_{tot} = [ES]$

$$\Rightarrow v_{max} = k_2[ES] = k_2[E]_{tot}$$

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

Equation de Michaelis-Menten

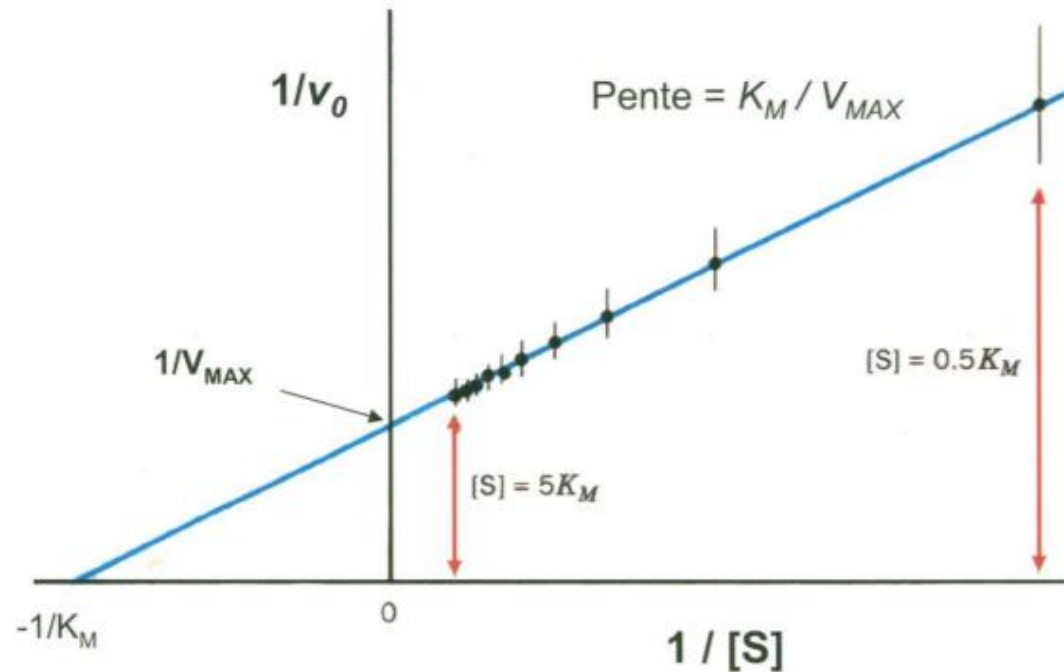




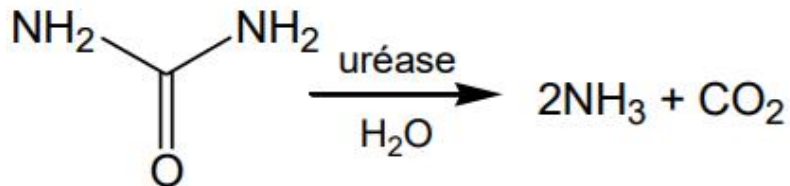
K_M petit : forte affinité de l'enzyme pour le substrat,
cinétique très sensible autour du K_M

Représentation en double réciproque

$$v = v_{max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \frac{1}{[S]}} \quad (\text{Lineweaver-Burk})$$



Exercice : Déterminer les paramètres de Michaelis-Menten v_{max} et K_M pour la décomposition de l'urée par l'uréase :



$[S]$ (mol.L ⁻¹)	0.2	0.02	0.01	0.005	0.002
V (mol.L ⁻¹ s ⁻¹)	1.08	0.55	0.38	0.2	0.09

Efficacité catalytique

$$v_{max} = k_2 [E]_{tot} = k_{cat} [E]_{tot} \Rightarrow k_{cat} = \frac{v_{max}}{[E]_{tot}} \quad (s^{-1})$$

k_{cat} = turnover = nombre de rotations = nombre de molécules de substrat converties en produit par unité de temps par site actif, quand l'enzyme est saturée

L'efficacité enzymatique ε est calculée quand l'enzyme n'est pas saturée : $[S] \ll K_M$

$$\Rightarrow v = v_{max} \frac{[S]}{K_M} = \frac{k_{cat} [E]_{tot} [S]}{K_M} \cong \underbrace{\frac{k_{cat}}{K_M}} [E][S]$$

pseudo-constante bimoléculaire

ε = efficacité catalytique = spécificité ($M^{-1}.s^{-1}$)

Y a-t-il une limite ? $\varepsilon = \frac{k_{cat}}{K_M} = \frac{k_2}{K_M} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$

max quand $k_2 \gg k_{-1}$ (formation de P très rapide vs décomposition de ES) $\Rightarrow \varepsilon_{max} = k_1$

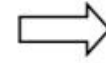
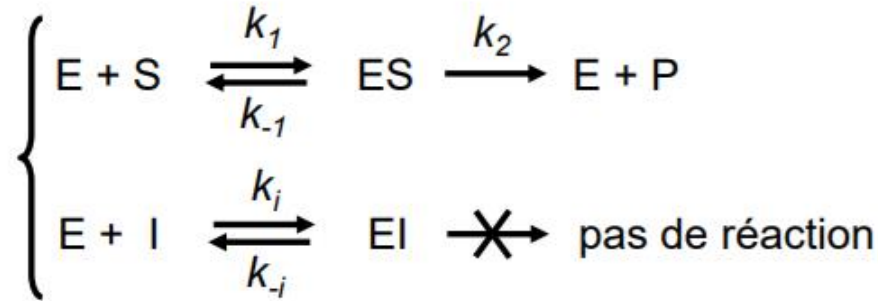
\Rightarrow Efficacité limitée par la vitesse de diffusion avec laquelle le substrat rencontre l'enzyme

10^8 - $10^9 M^{-1}s^{-1} \Rightarrow$ "perfection" catalytique (catalase)

Inhibition de l'activité enzymatique

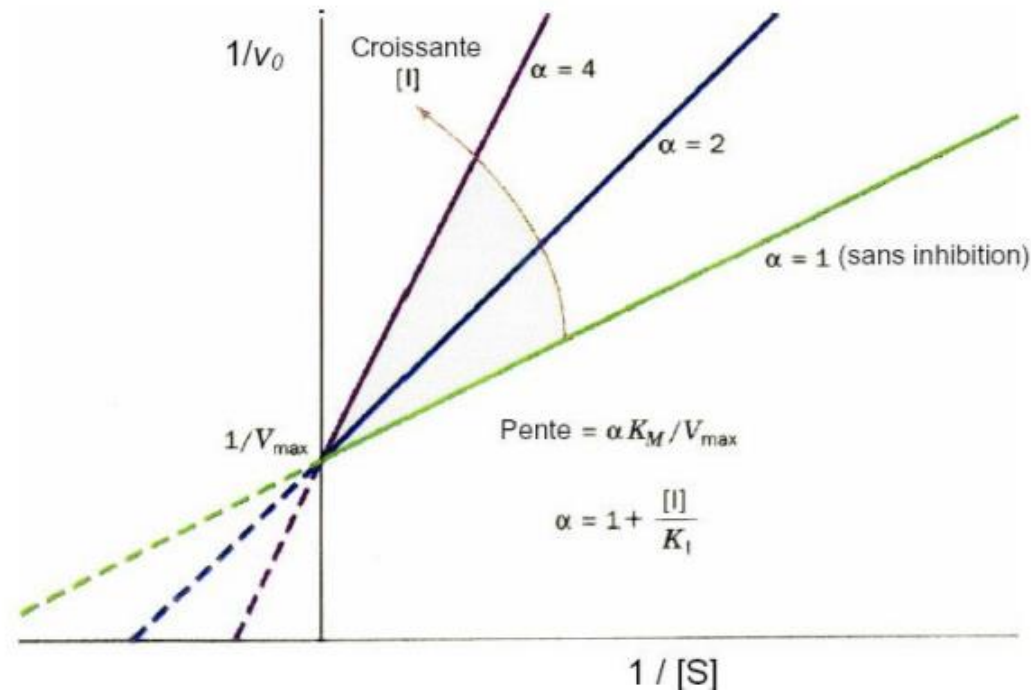
1. Inhibition compétitive

L'inhibiteur et le substrat ont la même affinité pour le site catalytique



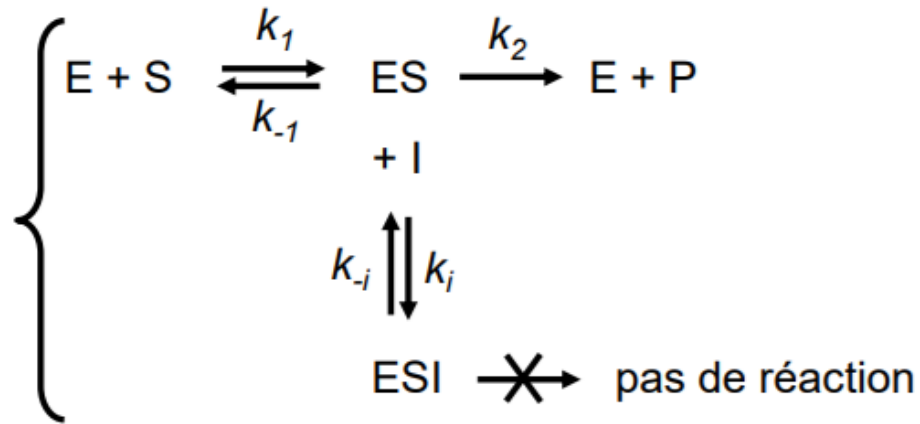
$$v = \frac{v_{\max} [S]}{[S] + K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)}$$

$$K_i = \frac{k_{-i}}{k_i} \quad \text{cte d'inhibition}$$



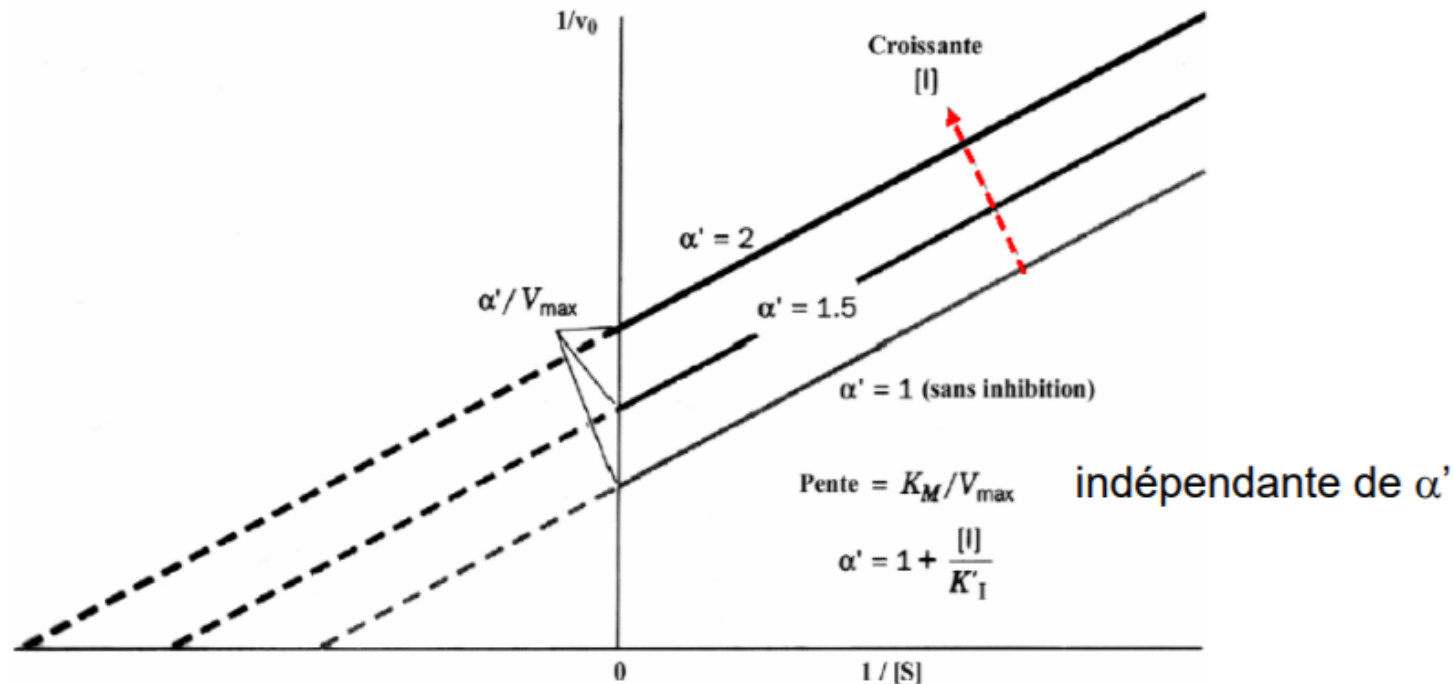
2. Inhibition incompétitive

L'inhibiteur se lie au complexe ES pour former un complexe ESI



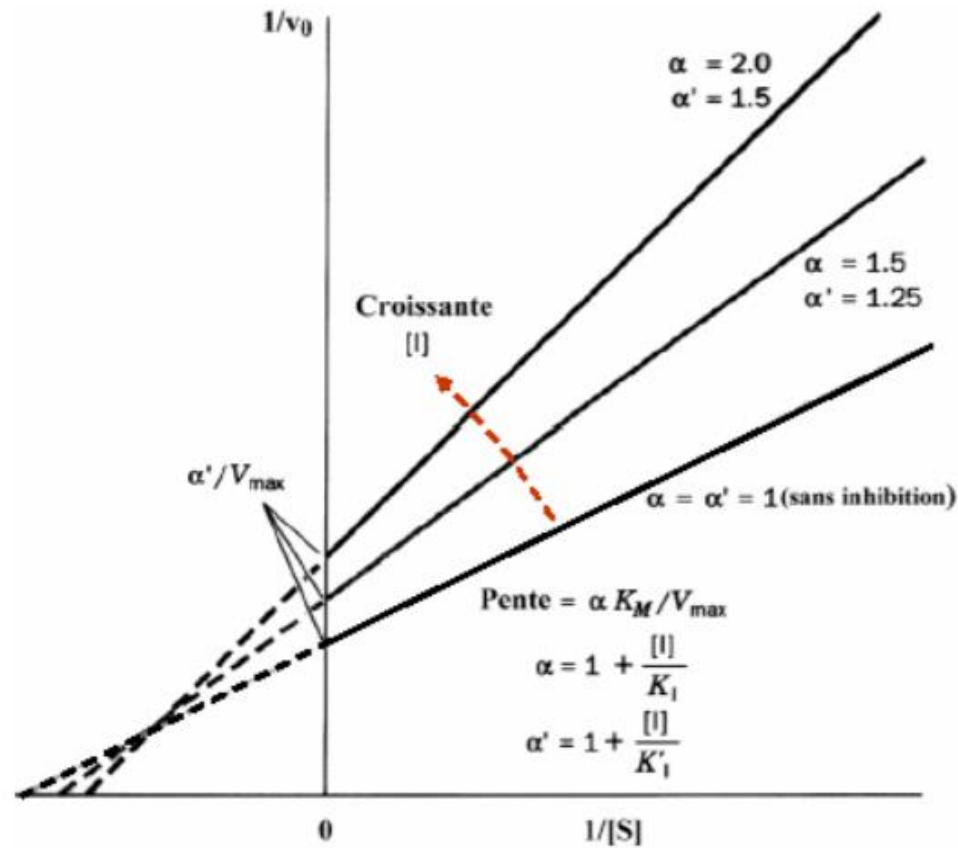
$$v = \frac{v_{max} [S]}{K_M + (1 + \frac{[I]}{K'_i}) [S]}$$

$$K'_i = \frac{k_{-i}}{k_i} \quad \text{cte de dissociation de ESI}$$



3. Inhibition mixte

Type d'inhibition	V_{\max} , apparent	K_M , apparent
Aucune	V_{\max}	K_M
Compétitive	V_{\max}	aK_M
Incompétitive	V_{\max} / a'	K_M/a'
Mixte	V_{\max} / a'	aK_M/a'



Représentation double réciproque d'une enzyme michaelienne simple en présence d'un inhibiteur mixte