

- Evolution temporelle des systèmes chimiques : modélisation microscopique -

Notions et contenus

- Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, actes élémentaires, intermédiaires réactionnels.
- Molécularité d'un acte élémentaire et loi de van't Hoff.
- 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.

- Catalyse d'une transformation, catalyseur.
- Intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel.
- Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat. Modèles de Michaelis-Menten avec et sans inhibiteur.

Capacités exigibles

- 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.

- 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.

- Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur d'une transformation à l'aide de données expérimentales.
- Reconnaître un catalyseur dans un mécanisme réactionnel. Mettre en évidence un effet catalytique par comparaison des profils réactionnels sans et avec catalyseur.
- 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.

Exemple : Réactions de substitution nucléophile :



	<i>Substitution nucléophile du 2nd ordre (S_N2)</i>
<i>Equation chimique</i>	$\text{CH}_3 - \text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3 - \text{OH} + \text{Cl}^-$
<i>Loi de vitesse</i>	$v = k \times [\text{RCl}] \times [\text{HO}^-]$
<i>Etapas microscopiques</i>	<u>Rupture de la liaison C - Cl et formation de la liaison C - O simultanément :</u> $\text{CH}_3 - \text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3 - \text{OH} + \text{Cl}^-$

Equation chimique =
bilan de ce qui est
observé
macroscopiquement

	<i>Substitution nucléophile du 1^{er} ordre (S_N1)</i>
<i>Equation chimique</i>	$(\text{CH}_3)_3 \text{C} - \text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{C} - \text{OH} + \text{Cl}^-$
<i>Loi de vitesse</i>	$v = k \times [\text{RCl}]$
<i>Etapas microscopiques</i>	1) <u>Rupture de la liaison C - Cl :</u> $(\text{CH}_3)_3 \text{C} - \text{Cl} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3 \text{C}^+ + \text{Cl}^-$ 2) <u>Création de la liaison C - O :</u> $(\text{CH}_3)_3 \text{C}^+ + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3 \text{C} - \text{OH}$

Mais
microscopiquement,
une réaction chimique
ne se fait pas
toujours en une
seule étape !

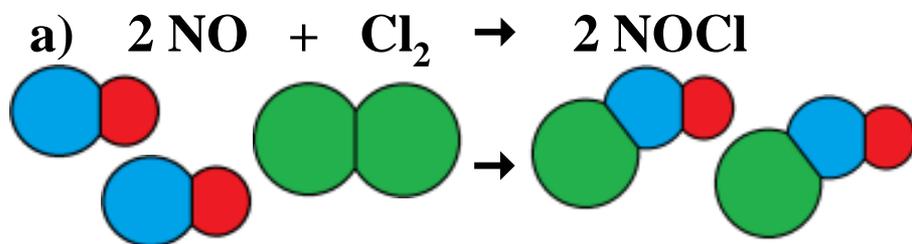
I- Les actes élémentaires

1) Définition

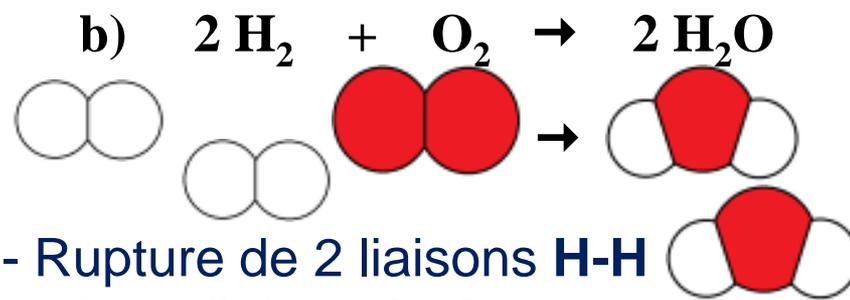
Un **ACTE ELEMENTAIRE** est une réaction dont l'équation chimique traduit une **réalité microscopique**, c'est-à-dire une **modification ayant effectivement lieu en une seule étape à l'échelle moléculaire**.

- elle ne doit **faire intervenir qu'un petit nombre de molécules** (en pratique une, deux ou trois au maximum)
- elle doit **modifier un nombre restreint de liaisons** (en pratique, rupture d'une ou deux liaisons et/ou formation d'une ou deux liaisons au maximum)

✂ **Application 1** : L'une des réactions suivantes peut être un acte élémentaire mais pas l'autre. Identifier chacune d'elles.



- Rupture d'une liaison **Cl-Cl**
 - Formation de 2 liaisons **Cl-N**
- = **acte élémentaire**



- Rupture de 2 liaisons **H-H**
 - et d'une liaison **O=O**
 - Formation de 4 liaisons **O-H**
- = **pas un acte élémentaire**

🦋 **Application 1** : L'une des réactions suivantes peut être un acte élémentaire mais pas l'autre. Identifier chacune d'elles.



- Rupture d'une liaison **Cl-Cl**
 - Formation de 2 liaisons **Cl-N**
- = **acte élémentaire**



- Rupture de 2 liaisons **H-H** et d'une liaison **O=O**
 - Formation de 4 liaisons **O-H**
- = **pas un acte élémentaire**

2) Mécanisme réactionnel

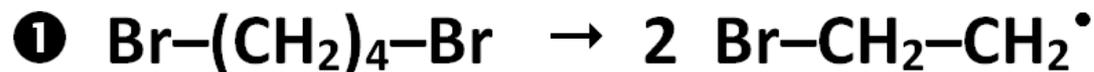
Le **MECANISME REACTIONNEL** d'une réaction chimique est **l'ensemble des actes élémentaires** dont la superposition conduit à la transformation macroscopique.



Une réaction chimique se décomposant en plusieurs actes élémentaires est dite **COMPLEXE** ; si elle n'est constituée que d'un seul acte élémentaire, elle est dite **SIMPLE**.



Le **MECANISME REACTIONNEL** d'une réaction chimique est **l'ensemble des actes élémentaires** dont la superposition conduit à la transformation macroscopique.



Le **MECANISME REACTIONNEL** d'une réaction chimique est l'ensemble des actes élémentaires dont la superposition conduit à la transformation macroscopique.

Il existe des espèces chimiques particulières intervenant dans le mécanisme réactionnel appelées les **INTERMEDIAIRES REACTIONNELS**.

Un **INTERMEDIAIRE REACTIONNEL** est une entité chimique **PRODUITE puis DETRUITE** lors d'un ou plusieurs actes élémentaires mais qui ne figure pas dans l'équation chimique de la réaction étudiée.



*Les intermédiaires réactionnels peuvent être des molécules, des ions ou des radicaux. En général, ce sont des **espèces peu stables** qui ont une **durée de vie limitée** mais qui sont **déTECTABLES**.*

✂ Application 2 : Repérer les intermédiaires réactionnels dans les mécanismes ci-dessous.

• Mécanisme réactionnel de la S_N1 « $R-Cl + HO^- \rightarrow R-OH + Cl^-$ » :



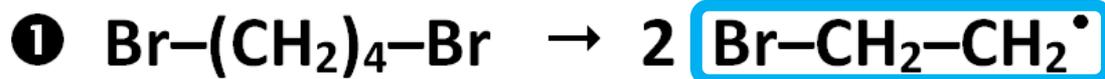
Un **INTERMEDIAIRE REACTIONNEL** est une entité chimique **PRODUITE** puis **DETRUITE** lors d'un ou plusieurs actes élémentaires mais qui ne figure pas dans l'équation-chimique de la réaction étudiée.

🔗 Application 2 : Repérer les intermédiaires réactionnels dans les mécanismes ci-dessous.

• Mécanisme réactionnel de la S_N1 « $R-Cl + HO^- \rightarrow R-OH + Cl^-$ » :



• Mécanisme réactionnel de la réaction « $Br-(CH_2)_4-Br \rightarrow 2 C_2H_4 + Br_2$ » :



• Mécanisme réactionnel de la réaction « $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ » :



- Mécanisme réactionnel de la S_N1 « R-Cl + HO⁻ → R-OH + Cl⁻ » :
 - ① R-Cl ⇌ R⁺ + Cl⁻
 - ② R⁺ + HO⁻ → R-OH
- Mécanisme réactionnel de la réaction « Br-(CH₂)₄-Br → 2 C₂H₄ + Br₂ » :
 - ① Br-(CH₂)₄-Br → 2 Br-CH₂-CH₂[•]
 - ② Br-CH₂-CH₂[•] ⇌ C₂H₄ + Br[•]
 - ③ 2 Br[•] → Br₂
- Mécanisme réactionnel de la réaction « CH₃CHO → CH₄ + CO » :
 - ① CH₃CHO → CH₃[•] + CHO
 - ② CH₃[•] + CH₃CHO → CH₄ + CH₃CO[•]
 - ③ CH₃CO[•] → CH₃[•] + CO
 - ④ 2 CH₃[•] → C₂H₆

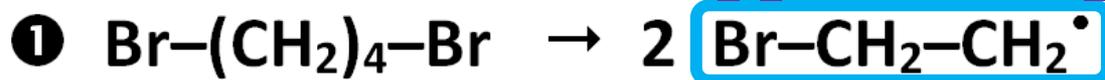
➔ Mécanismes réactionnels « PAR STADE » :

- Les intermédiaires réactionnels ne sont produits qu'une seule fois.
- Equation-chimique de la réaction étudiée = Somme pondérée des actes élémentaires.

• Mécanisme réactionnel de la S_N1 « $R-Cl + HO^- \rightarrow R-OH + Cl^-$ » :



• Mécanisme réactionnel de la réaction « $Br-(CH_2)_4-Br \rightarrow 2 C_2H_4 + Br_2$ » :



• Mécanisme réactionnel de la réaction « $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ » :



✂ Application 3 : Comment doit-on additionner les actes élémentaires des mécanismes réactionnels ci-dessous pour retrouver l'équation-chimique de la réaction étudiée ?

• S_N1 « $R-Cl + HO^- \rightarrow R-OH + Cl^-$ » : ① + ②

• Réaction « $Br-(CH_2)_4-Br \rightarrow 2 C_2H_4 + Br_2$ » : ① + 2 × ② + ③

🔗 **Application 3** : Comment doit-on additionner les actes élémentaires des mécanismes réactionnels ci-dessous pour retrouver l'équation-chimique de la réaction étudiée ?



3) Loi de vitesse d'un acte élémentaire

Acte élémentaire d'équation : $r_1 \text{R}_1 + r_2 \text{R}_2 + \dots \rightarrow p_1 \text{P}_1 + p_2 \text{P}_2 + \dots$

🔗 Loi de Van't Hoff : Tout acte élémentaire **admet un ordre**, l'**ordre partiel par rapport à chacun des réactifs** étant égal à son coefficient stœchiométrique r_i .

$$v_{\text{acte elementaire}} = k \times [\text{R}_1]^{r_1} \times [\text{R}_2]^{r_2} \times \dots = k \times \prod_{\text{reactifs}} [\text{R}_i]^{r_i}$$

🔗 Molécularité : La **MOLECULARITE** d'un acte élémentaire est le **nombre d'entités réactives** participant à cet acte élémentaire.

🔗 **Application 4** : Les réactions indiquées dans le tableau ci-dessous sont des actes élémentaires. Indiquer leur loi de vitesse et leur molécularité puis proposer une autre définition de la « molécularité ».

3) Loi de vitesse d'un acte élémentaire

- ☛ Loi de Van't Hoff : Tout acte élémentaire *admet un ordre*, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs étant égal à son coefficient stœchiométrique r_i .

$$v_{\text{acte elementaire}} = k \times [R_1]^{r_1} \times [R_2]^{r_2} \times \dots = k \times \prod_{\text{reactifs}} [R_i]^{r_i}$$

- ☛ Molécularité : La **MOLECULARITE** d'un acte élémentaire est le nombre d'entités réactives participant à cet acte élémentaire.

☞ Application 4 : Les réactions indiquées dans le tableau ci-dessous sont des actes élémentaires. Indiquer leur loi de vitesse et leur molécularité puis proposer une autre définition de la « molécularité ».

Actes élémentaires	Loi de vitesse	Molécularité
$R-Cl \rightleftharpoons R^+ + Cl^-$	$v_1 = k \times [RCl]$	1
$R^+ + HO^- \rightarrow R-OH$	$v_2 = k \times [R^+] \times [HO^-]$	2
$R-Cl + HO^- \rightarrow R-OH + Cl^-$	$v_3 = k \times [RCl] \times [HO^-]$	2
$2 NO + Cl_2 \rightarrow 2 NOCl$	$v_4 = k \times [NO]^2 \times [Cl_2]$	3

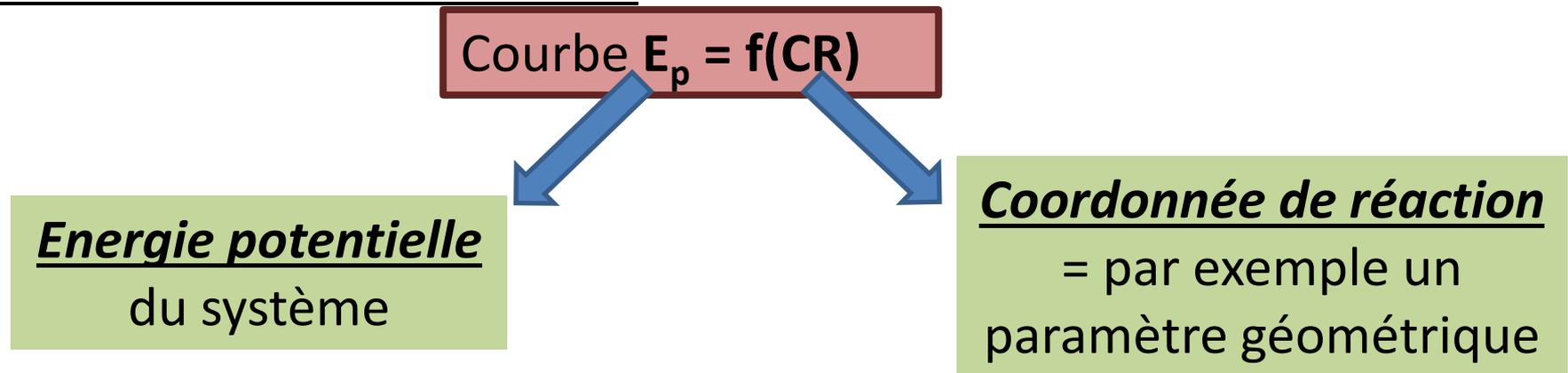
🦋 **Application 4** : Les réactions indiquées dans le tableau ci-dessous sont des actes élémentaires. Indiquer leur loi de vitesse et leur moléularité puis proposer une autre définition de la « moléularité ».

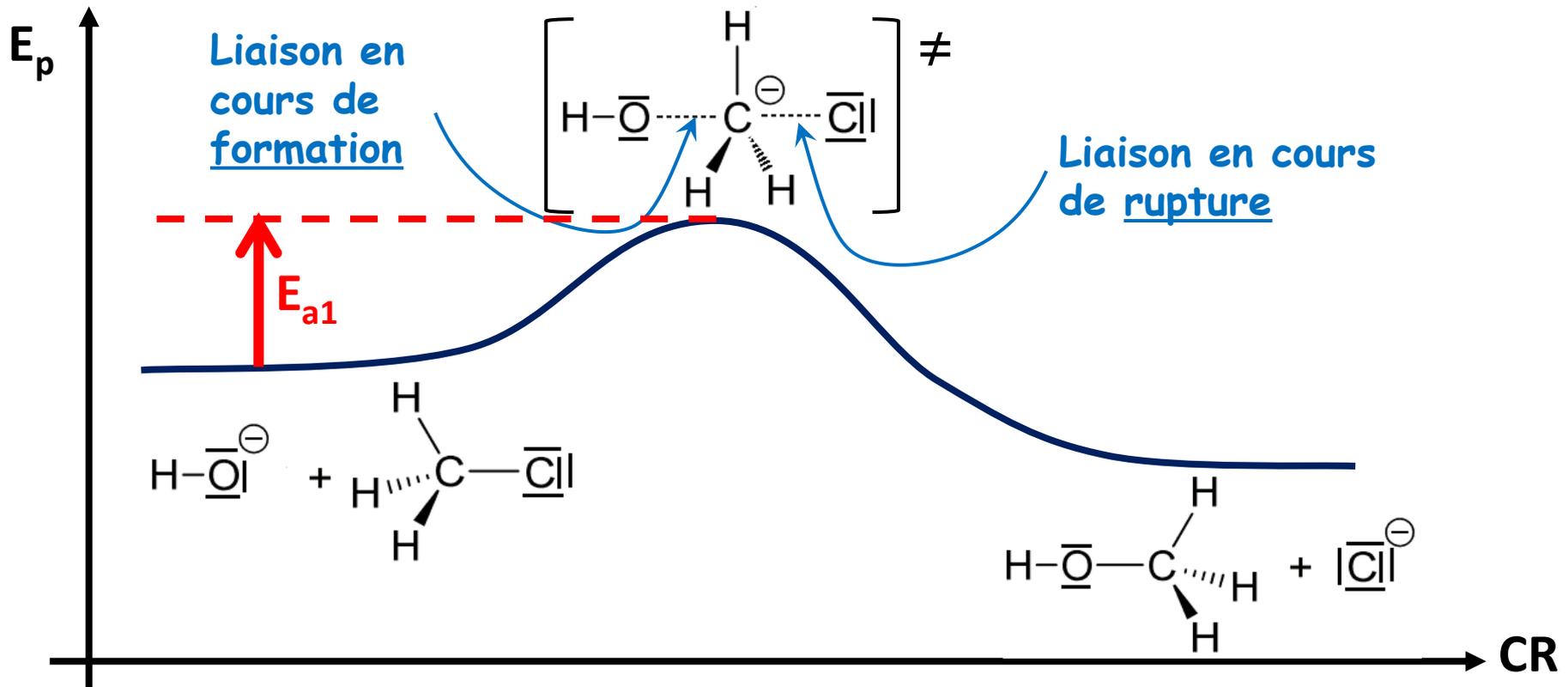
Actes élémentaires	Loi de vitesse	Moléularité
$R-Cl \rightleftharpoons R^+ + Cl^-$	$v_1 = k \times [RCl]$	1
$R^+ + HO^- \rightarrow R-OH$	$v_2 = k \times [R^+] \times [HO^-]$	2
$R-Cl + HO^- \rightarrow R-OH + Cl^-$	$v_3 = k \times [RCl] \times [HO^-]$	2
$2 NO + Cl_2 \rightarrow 2 NOCl$	$v_4 = k \times [NO]^2 \times [Cl_2]$	3

➔ La **moléularité** d'un acte élémentaire est égale à son **ordre GLOBAL**.

4) Profil énergétique

a/ Cas d'UN acte élémentaire



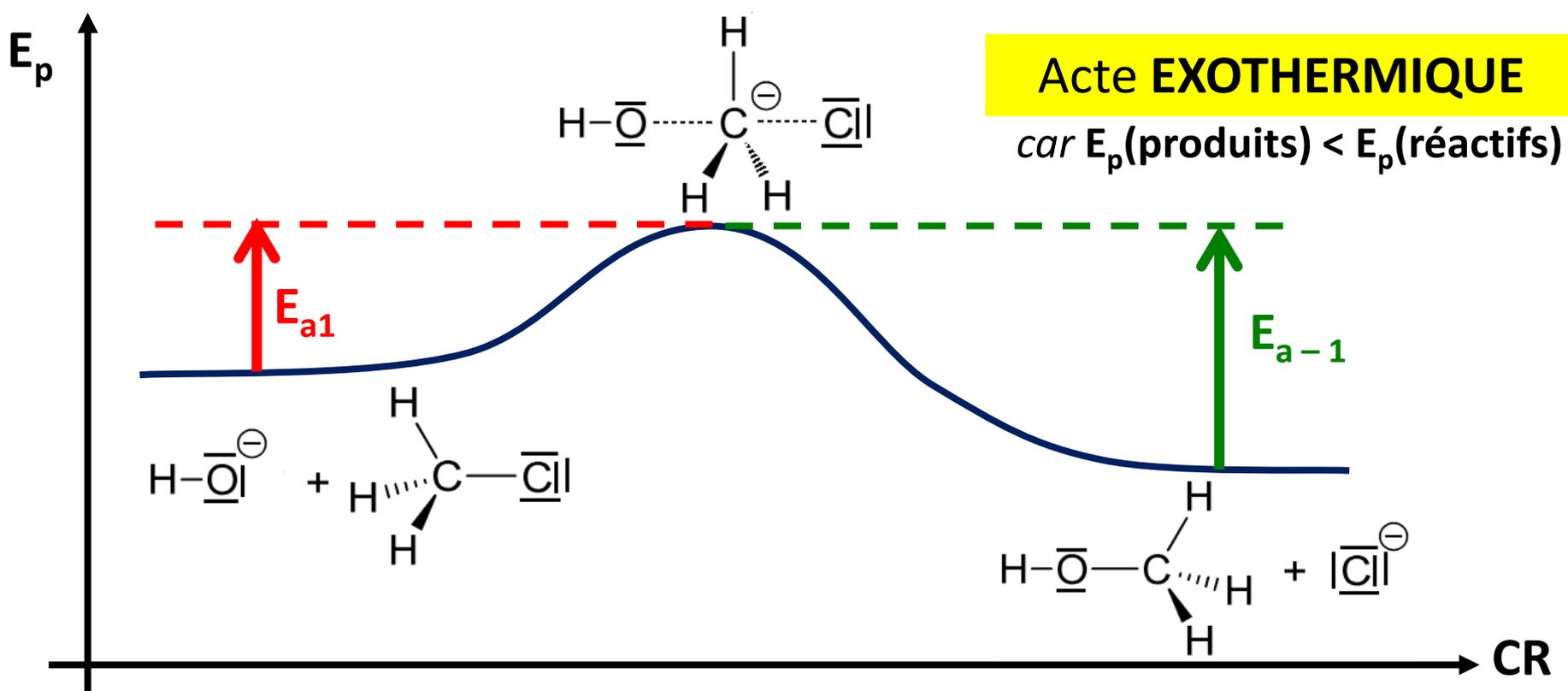


- **Complexe activé** : **Entité chimique** correspondant au maximum de la **courbe $E_p = f(\text{CR})$** : il présente des liaisons en cours de formation et/ou de rupture et il est **très instable** (non isolable et non détectable).

- **Energie d'activation de l'acte élémentaire dans le sens DIRECT** :

$$E_{a1} = E_p (\text{complexe activé}) - E_p (\text{réactifs})$$

Energie minimale que doivent acquérir les réactifs pour se transformer en produits (en **J.mol^{-1}**).



- Energie d'activation de l'acte élémentaire dans le sens DIRECT :

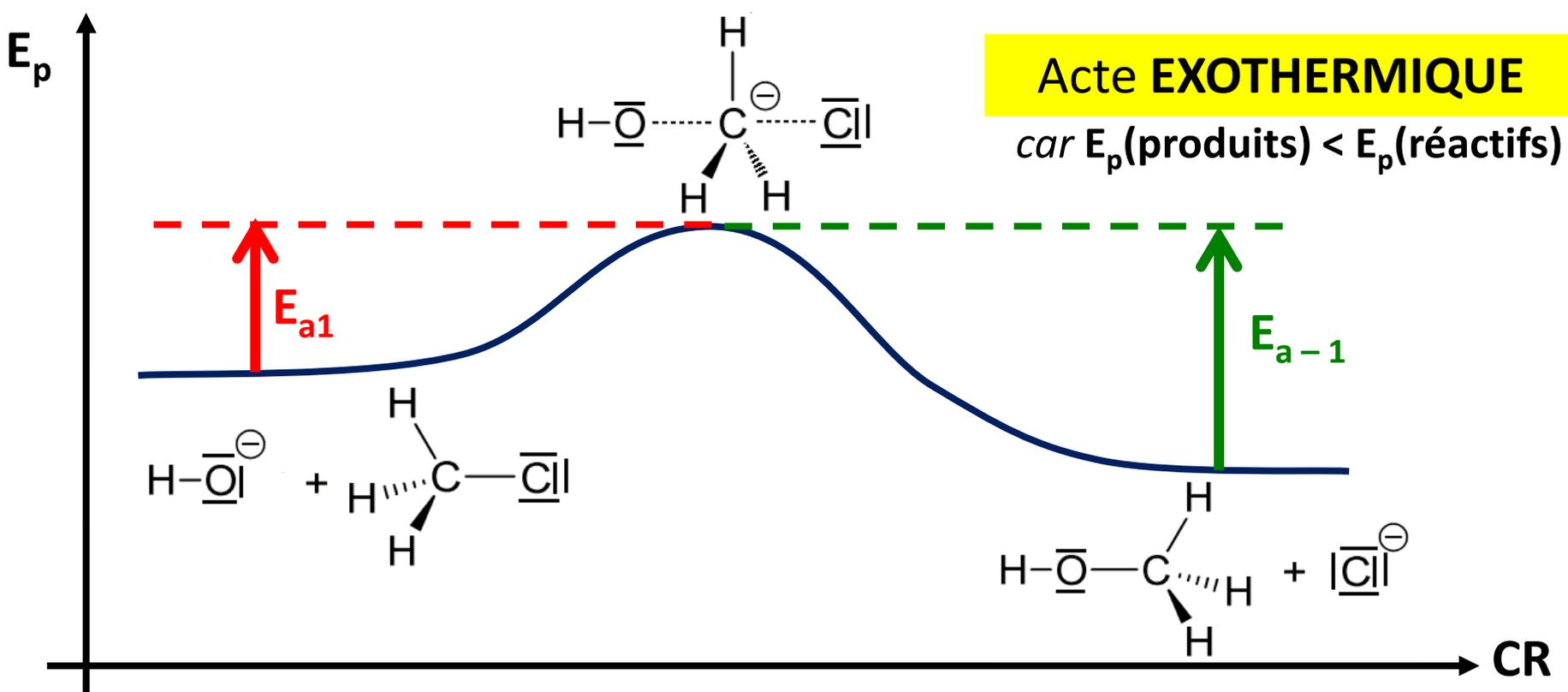
$$E_{a1} = E_p(\text{complexe activé}) - E_p(\text{réactifs})$$

Energie minimale que doivent acquérir les réactifs pour se transformer en produits (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

- Energie d'activation de l'acte élémentaire dans le sens INDIRECT :

$$E_{a-1} = E_p(\text{complexe activé}) - E_p(\text{produits})$$

Energie minimale que doivent acquérir les produits pour se transformer en réactifs (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).



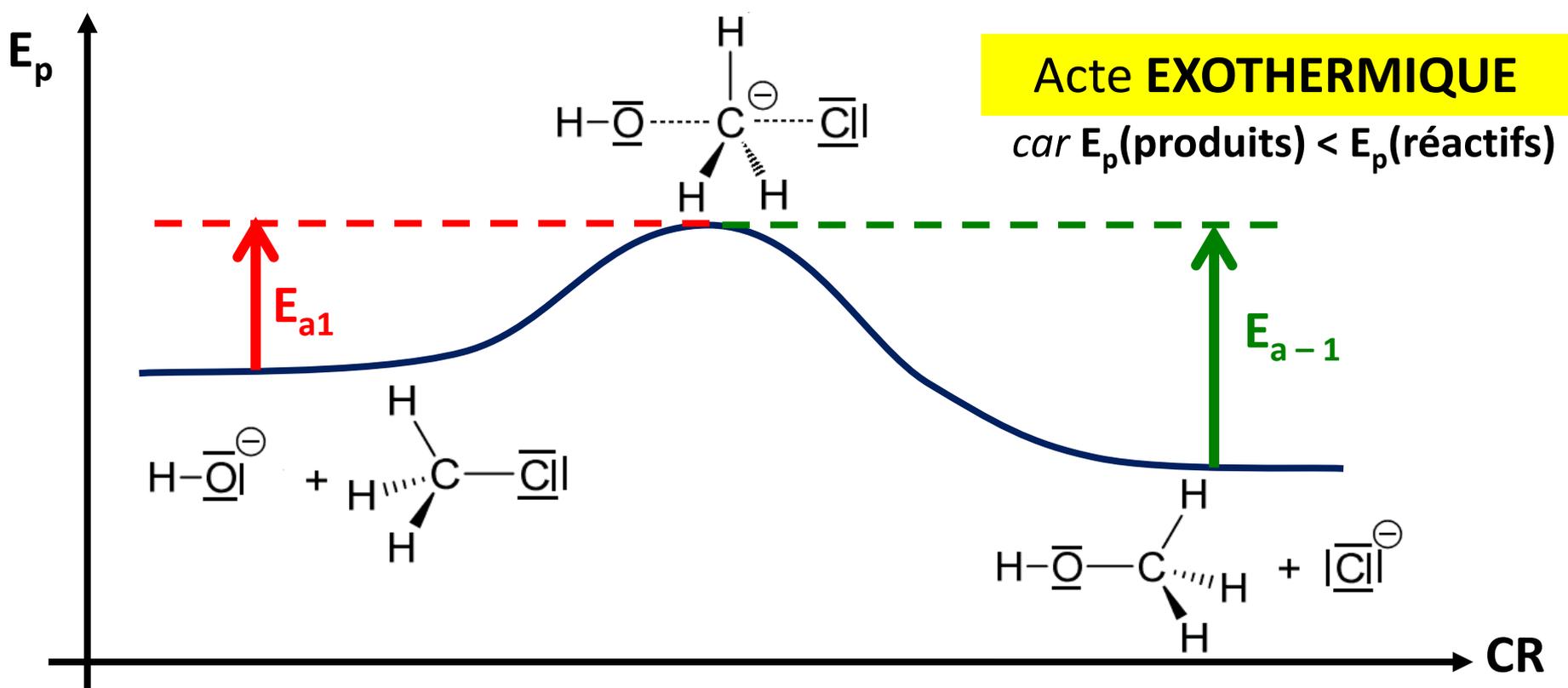
• Energie d'activation de l'acte élémentaire dans le sens INDIRECT :

$$E_{a-1} = E_p(\text{complexe activé}) - E_p(\text{produits})$$

Energie minimale que doivent acquérir les produits pour se transformer en réactifs (en J.mol^{-1}).



- Si $E_p(\text{produits}) > E_p(\text{réactifs})$, l'acte est ENDOTHERMIQUE ;
- Si $E_p(\text{produits}) = E_p(\text{réactifs})$, l'acte est ATHERMIQUE ;



• Energie d'activation de l'acte élémentaire dans le sens INDIRECT :

$$E_{a-1} = E_p(\text{complexe activé}) - E_p(\text{produits})$$

Energie minimale que doivent acquérir les réactifs pour se transformer en produits (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

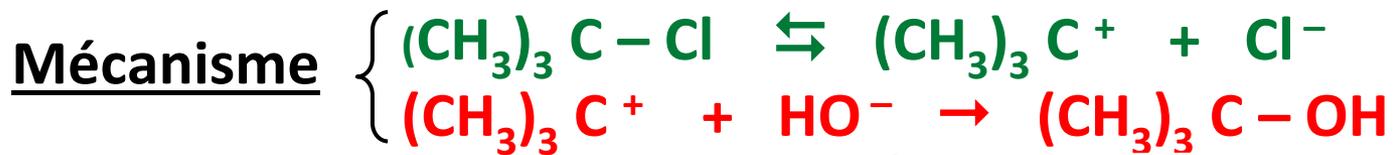
b/ Cas d'une SUCCESSION d'actes élémentaires

Réaction **COMPLEXE**

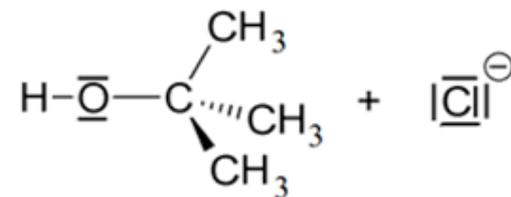
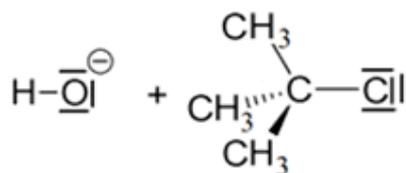


Plusieurs actes élémentaires pour passer des réactifs aux produits

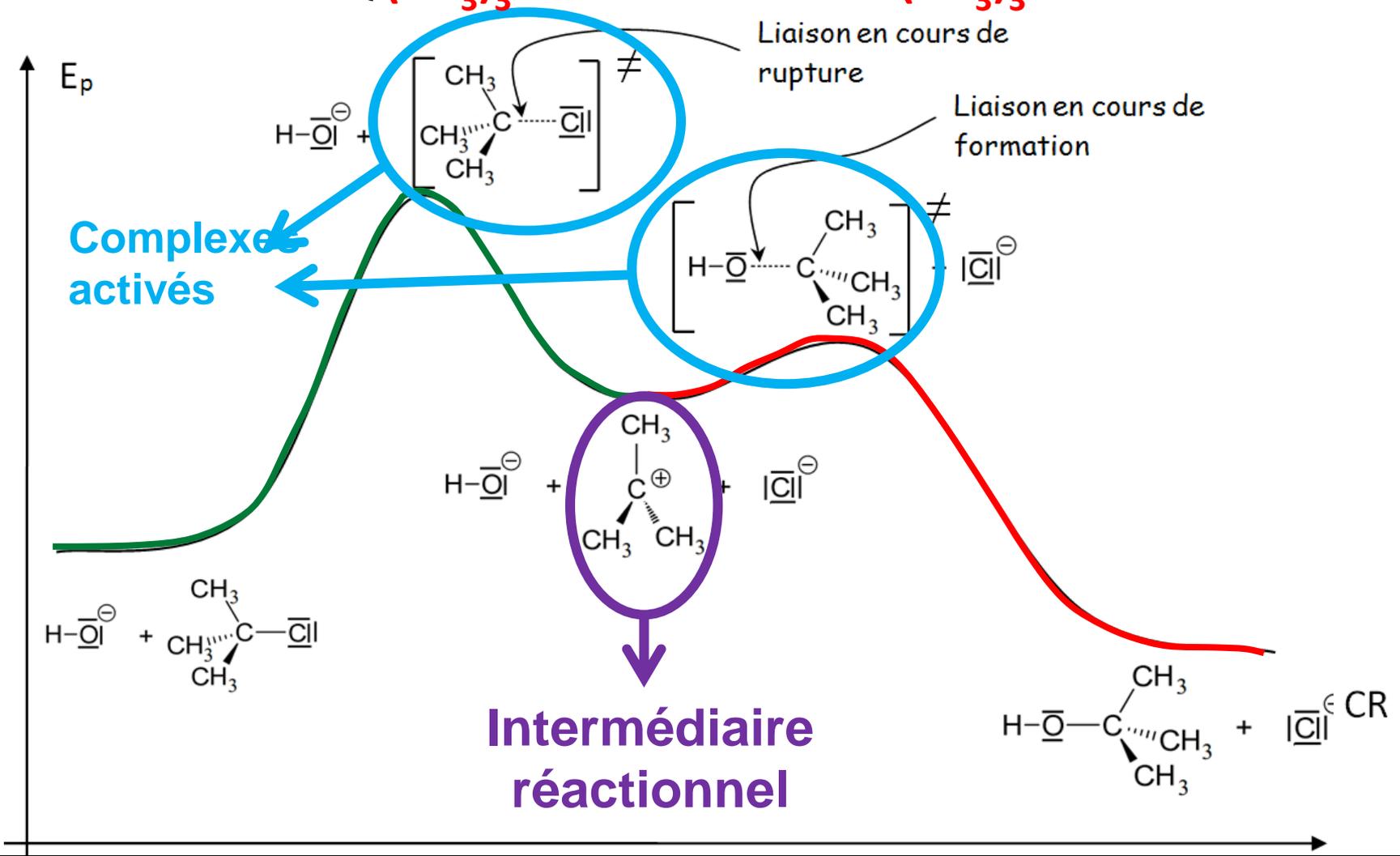
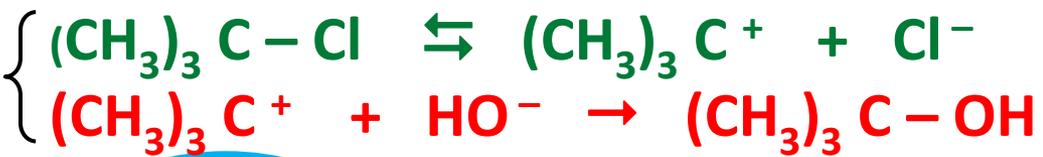
Mécanisme



E_p



Mécanisme



- Nombre de complexes activés : Il y en a autant que d'actes élémentaires !
- Intermédiaires réactionnels : Ils se trouvent à un minimum local d'énergie de la courbe $E_p = f(CR)$.

- Nombre de complexes activés : Il y en a autant que d'actes élémentaires !
- Intermédiaires réactionnels : Ils se trouvent à un **minimum local d'énergie** de la courbe $E_p = f(CR)$.

II- Les « outils » pour l'étude des réactions complexes

Nécessité de connaître le **MECANISME REACTIONNEL** ...

... mais **PAS INTUITIF** !

Méthode : ➔ On propose plusieurs mécanismes réactionnels ;
 ➔ On établit la **loi de vitesse théorique** pour chacun ;
 ➔ On compare avec la **loi de vitesse expérimentale** ...

1) Vitesse volumique de formation d'une espèce chimique

$$v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[A]}{dt} = \sum_{\substack{\text{Actes} \\ \text{formant A}}} a_i \times v_i - \sum_{\substack{\text{Actes} \\ \text{consommant A}}} a_i \times v_i$$

II- Les « outils » pour l'étude des réactions complexes

1) Vitesse volumique de formation d'une espèce chimique

$$v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[A]}{dt} = \sum_{\substack{\text{Actes} \\ \text{formant A}}} a_i \times v_i - \sum_{\substack{\text{Actes} \\ \text{consommant A}}} a_i \times v_i$$

a_i le **coefficient stœchiométrique de l'espèce A** dans l'acte élémentaire qui le forme ou qui le consomme ;

v_i la **vitesse volumique de réaction** de l'acte élémentaire qui forme ou qui consomme l'espèce A ;

✎ **Application 5** : Exprimer la vitesse volumique de formation des espèces **A**, **B**, **C** et **D** présentes dans le mécanisme réactionnel suivant en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_2 et des concentrations $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$.



$$\# v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[A]}{dt} = -2 v_1 = -2 k_1 [A]^2$$

$$v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[A]}{dt} = \sum_{\substack{\text{Actes} \\ \text{formant A}}} a_i \times v_i - \sum_{\substack{\text{Actes} \\ \text{consommant A}}} a_i \times v_i$$

✎ **Application 5** : Exprimer la vitesse volumique de formation des espèces **A**, **B**, **C** et **D** présentes dans le mécanisme réactionnel suivant en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_2 et des concentrations $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$.



$$\# v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[A]}{dt} = -2 v_1 = -2 k_1 [A]^2$$

$$\# v_{\text{FORM,B}} = \frac{d[B]}{dt} = -v_2 = -k_2 [B].[C]$$

$$\# v_{\text{FORM,C}} = \frac{d[C]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [A]^2 - k_2 [B].[C]$$

$$\# v_{\text{FORM,D}} = \frac{d[D]}{dt} = 2 v_2 = 2 k_2 [B].[C]$$

Système d'équations différentielles qu'on peut **RESOUDRE** pour accéder à $[A](t)$, $[B](t)$, $[C](t)$, $[D](t)$

🔗 **Application 5** : Exprimer la vitesse volumique de formation des espèces **A**, **B**, **C** et **D** présentes dans le mécanisme réactionnel suivant en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_2 et des concentrations $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$.

$$\# v_{\text{FORM,C}} = \frac{d[C]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [A]^2 - k_2 [B].[C] \quad \# v_{\text{FORM,D}} = \frac{d[D]}{dt} = 2 v_2 = 2 k_2 [B].[C]$$

2) Exemples de modélisations possibles

a/ Modélisation par 2 actes élémentaires SUCCESSIFS

Réaction chimique



Mécanisme réactionnel



🔗 **Application 6** : Ecrire les équations différentielles vérifiées par $[A]$, $[B]$ et $[C]$.

$$\begin{aligned} \# v_{\text{FORM,A}} &= \frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1 [A] \\ \# v_{\text{FORM,B}} &= \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [A] - k_2 [B] \\ \# v_{\text{FORM,C}} &= \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 [B] \end{aligned}$$

Systeme d'équations différentielles qu'on peut **RESOUDRE** pour accéder à $[A](t)$, $[B](t)$ et $[C](t)$

Application 6 : Ecrire les équations différentielles vérifiées par [A], [B] et [C].

$$\# v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1 [A]$$

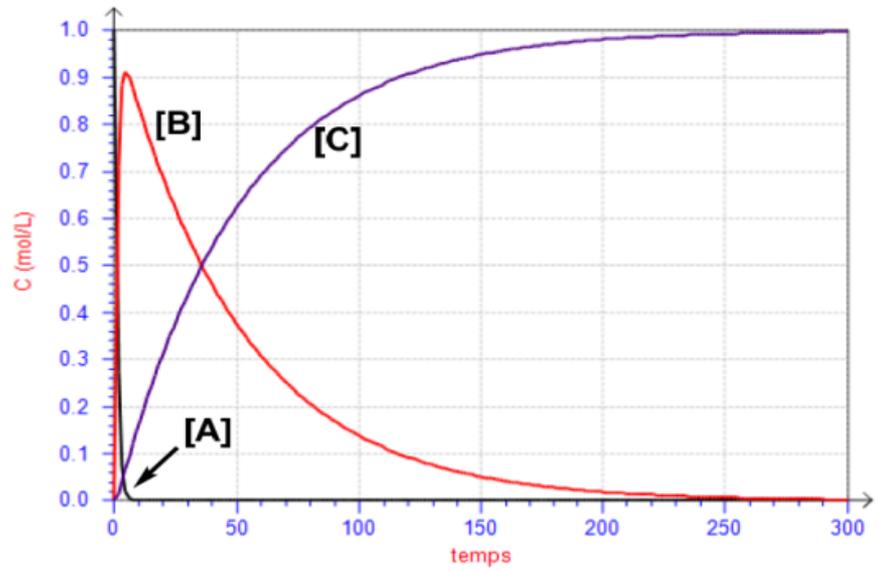
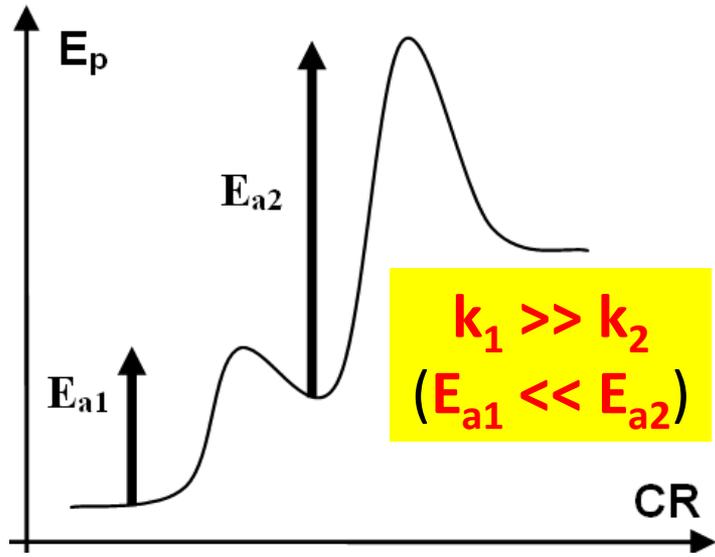
$$\# v_{\text{FORM,B}} = \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [A] - k_2 [B]$$

$$\# v_{\text{FORM,C}} = \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 [B]$$

Systeme d'équations différentielles qu'on peut **RESOUDRE** pour accéder à [A](t), [B](t) et [C](t)

$k_1 = 1,00 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0,02 \text{ s}^{-1}$

$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$

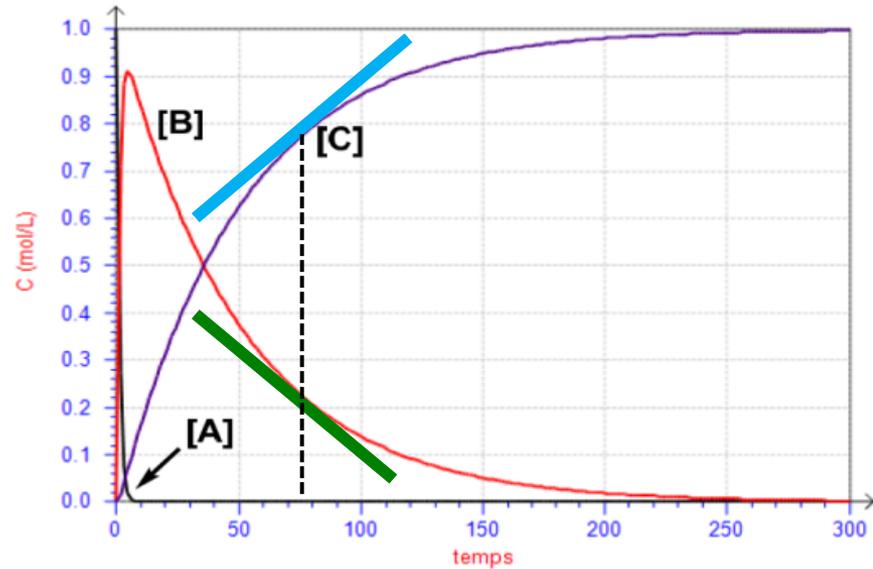
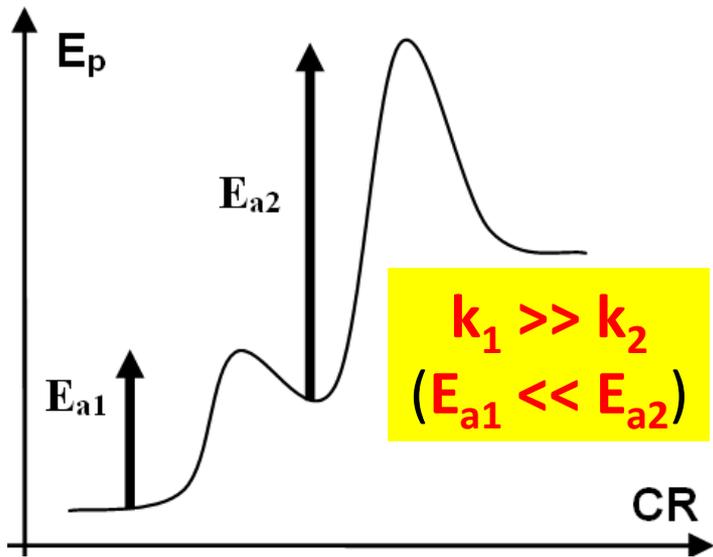


Acte 2 plus lent que Acte 1

A est immédiatement consommé

$$k_1 = 1,00 \text{ s}^{-1} ; k_2 = 0,02 \text{ s}^{-1}$$

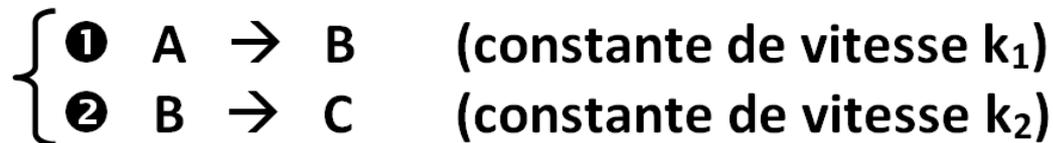
$$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$



Acte ② plus lent que Acte ①

A est immédiatement consommé

Pour la réaction $A \rightarrow C$, $v = \frac{d[C]}{dt}$ = pente de la tangente à la courbe $[C] = f(t)$
= opposé de la pente de la tangente à la courbe $[B] = f(t)$
= vitesse de disparition de **B** selon l'Acte ②
= vitesse de l'Acte ②



$$k_1 = 1,00 \text{ s}^{-1} ; k_2 = 0,02 \text{ s}^{-1}$$

$$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

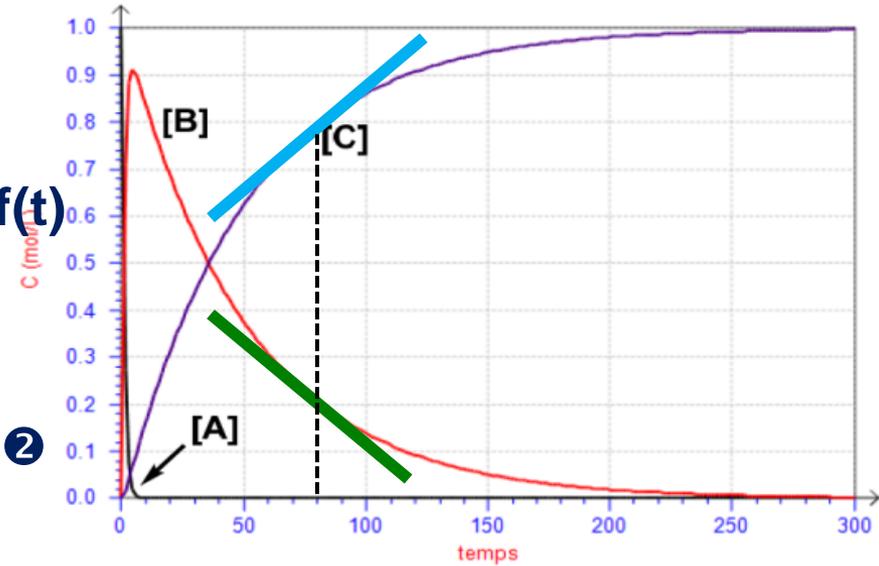
Pour la réaction $A \rightarrow C$, $v = \frac{d[C]}{dt}$

= **pende** de la tangente à la courbe $[C] = f(t)$

= opposé de la **pende** de la tangente à la courbe $[B] = f(t)$

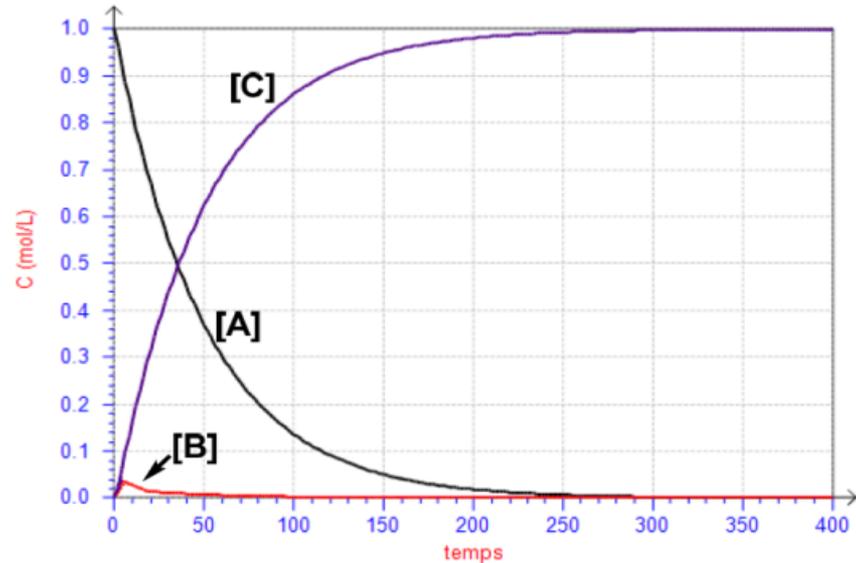
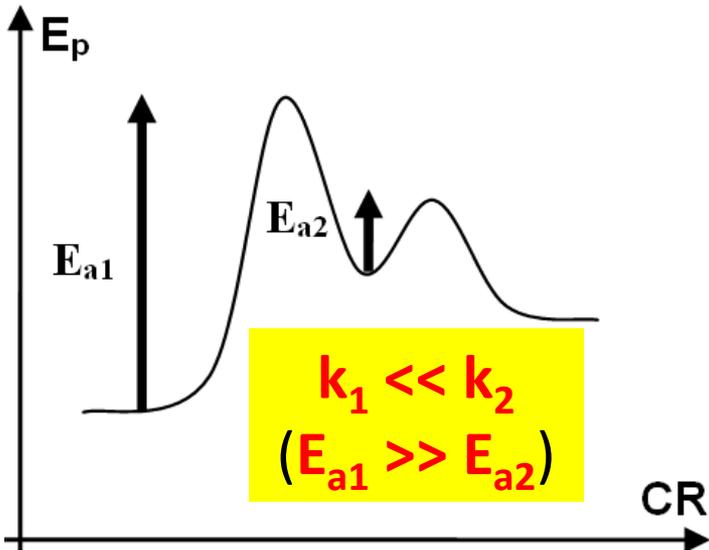
= vitesse de disparition de **B** selon l'Acte ②

= **vitesse de l'Acte ②**



$$k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1} ; k_2 = 1,00 \text{ s}^{-1}$$

$$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$



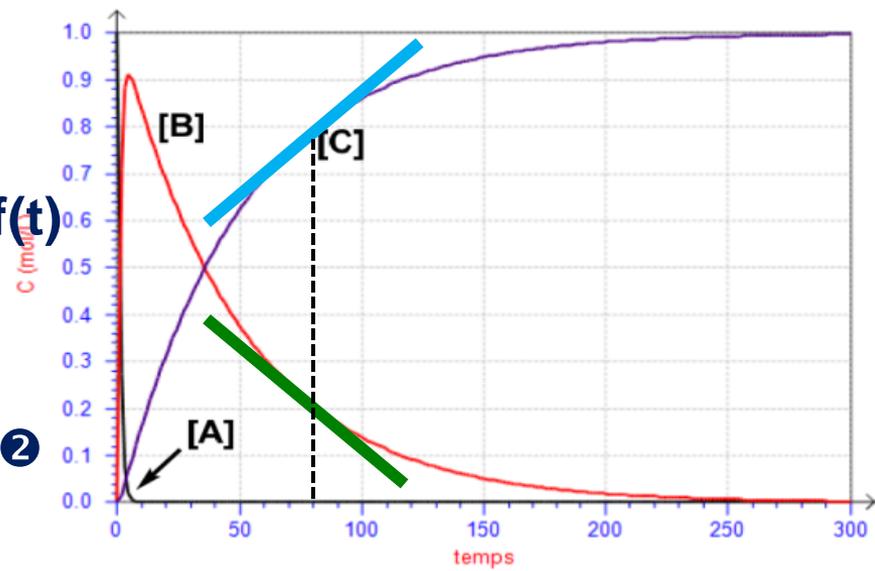
Pour la réaction $A \rightarrow C$, $v = \frac{d[C]}{dt}$

= **pende** de la tangente à la courbe $[C] = f(t)$

= opposé de la **pende** de la tangente à la courbe $[B] = f(t)$

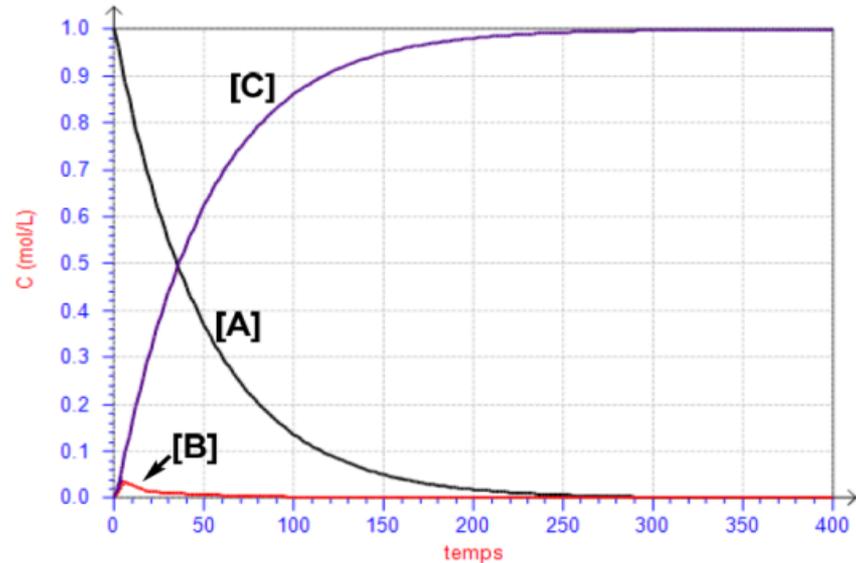
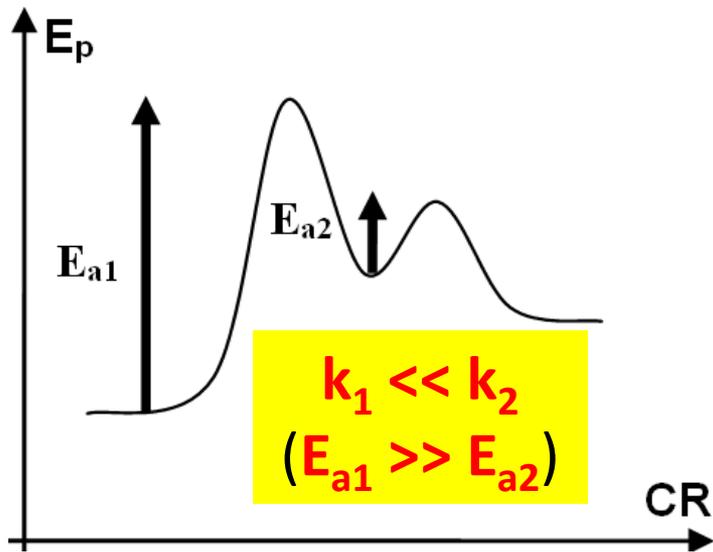
= vitesse de disparition de **B** selon l'Acte ②

= **vitesse de l'Acte ②**



$k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 1,00 \text{ s}^{-1}$

$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$

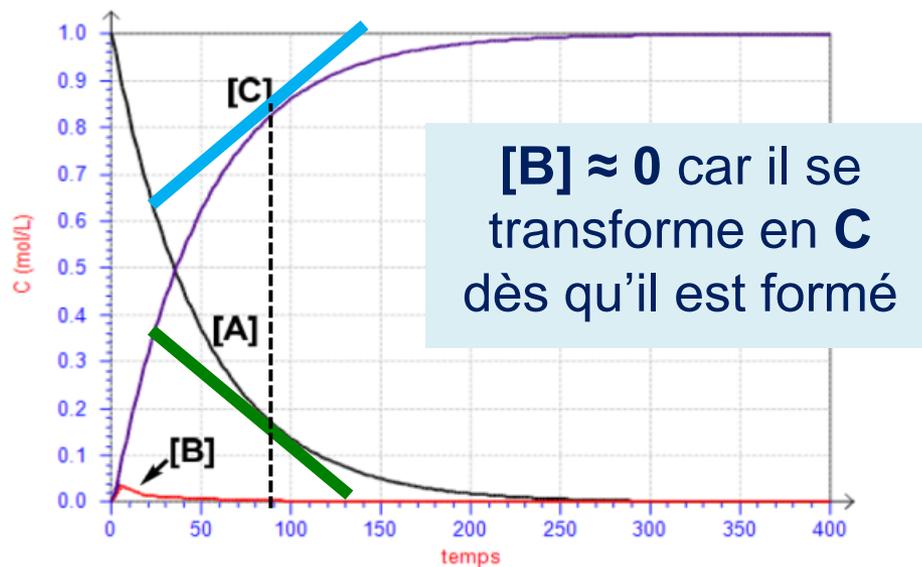
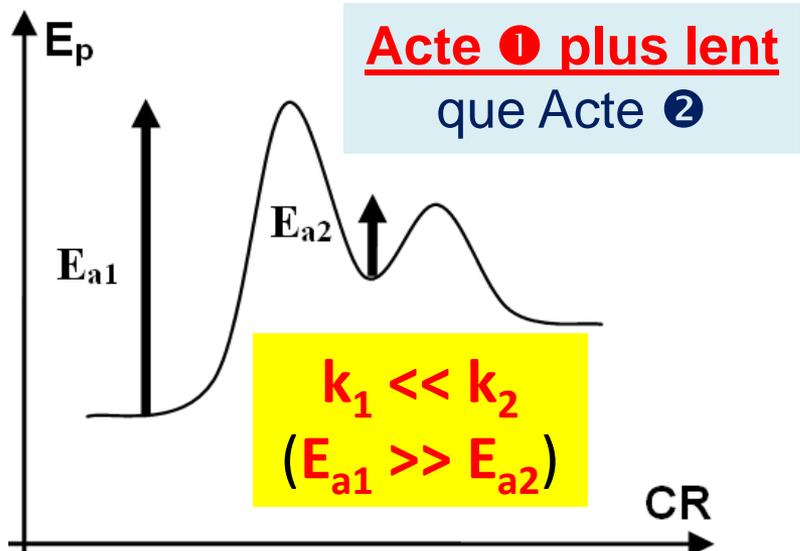


Acte ① plus lent que Acte ②

$[B] \approx 0$ car il se transforme en **C** dès qu'il est formé

$$k_1 = 0,02 \text{ s}^{-1} ; k_2 = 1,00 \text{ s}^{-1}$$

$$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = [C]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$



Pour la réaction $A \rightarrow C$, $v = \frac{d[C]}{dt}$ = pende de la tangente à la courbe $[C] = f(t)$
= opposé de la pende de la tangente à la courbe $[A] = f(t)$
= vitesse de disparition de **A** selon l'Acte ①
= vitesse de l'Acte ①

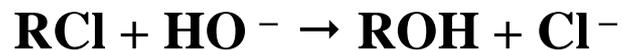
☛ CONCLUSION : Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD) :

La vitesse volumique d'une réaction est égale à la vitesse de l'acte élémentaire ayant la plus faible constante de vitesse, appelée étape cinétiquement déterminante (ECD).

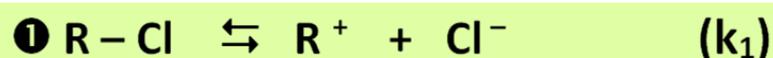
➤ CONCLUSION : Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD) :

La vitesse volumique d'une réaction est égale à la vitesse de l'acte élémentaire ayant la plus faible constante de vitesse, appelée étape cinétiquement déterminante (ECD).

🦋 Application 7 : Donner l'expression de la vitesse volumique de la réaction :



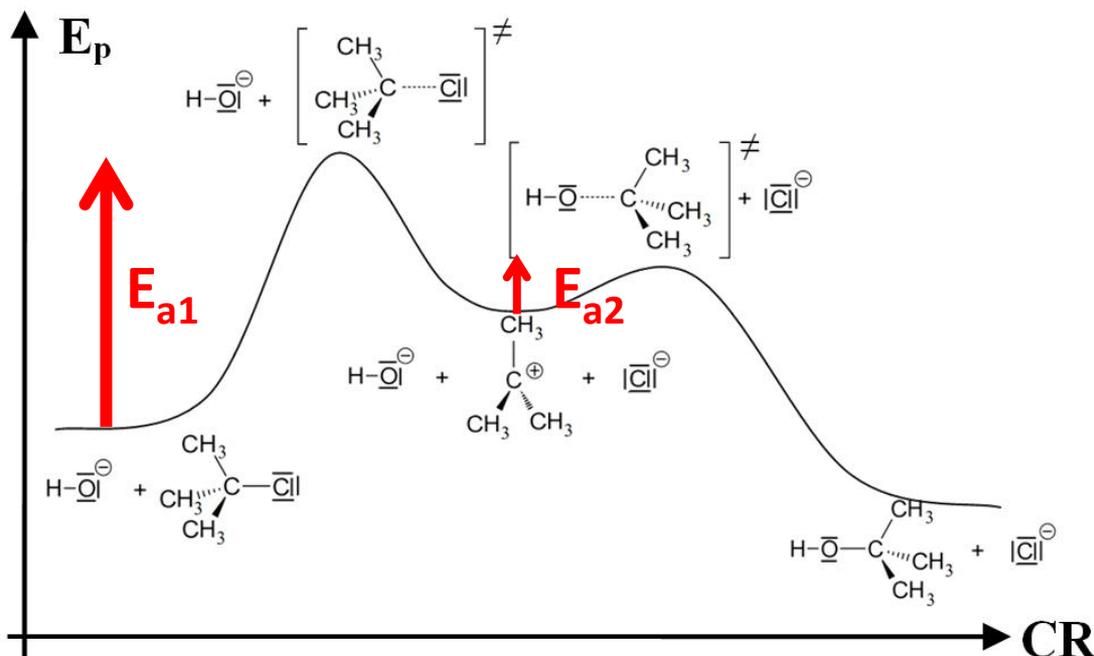
sachant que son mécanisme est :



$E_{a1} \gg E_{a2}$ donc $k_1 \ll k_2$:

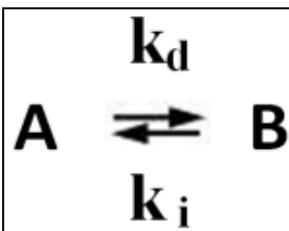
l'Étape Cinétiquement Déterminante est l'acte ①

➔ On a donc : $v = v_1 = k_1 [\text{RCl}]$



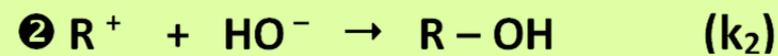
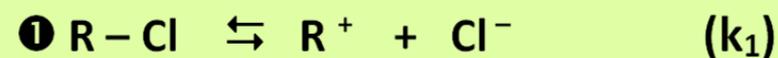
b/ Modélisation par 2 actes élémentaires OPPOSES

Réaction chimique



Mécanisme réactionnel





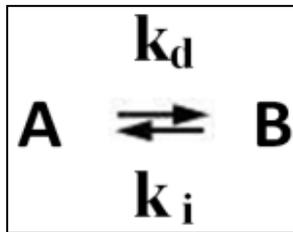
$E_{a1} \gg E_{a2}$ donc $k_1 \ll k_2$:

l'Etape Cinétiquement Déterminante est l'acte 1

➔ On a donc : $v = v_1 = k_1 [\text{RCI}]$

b/ Modélisation par 2 actes élémentaires OPPOSES

Réaction chimique



Mécanisme réactionnel



Application 8 : Ecrire les équations différentielles vérifiées par [A] et [B].

$$\# v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[\text{A}]}{dt} = -v_1 + v_2 = -k_d [\text{A}] + k_i [\text{B}]$$

$$\# v_{\text{FORM,B}} = \frac{d[\text{B}]}{dt} = v_1 - v_2 = k_d [\text{A}] - k_i [\text{B}]$$

Systeme d'équations différentielles qu'on peut **RESOUDRE** pour accéder à [A](t), [B](t)

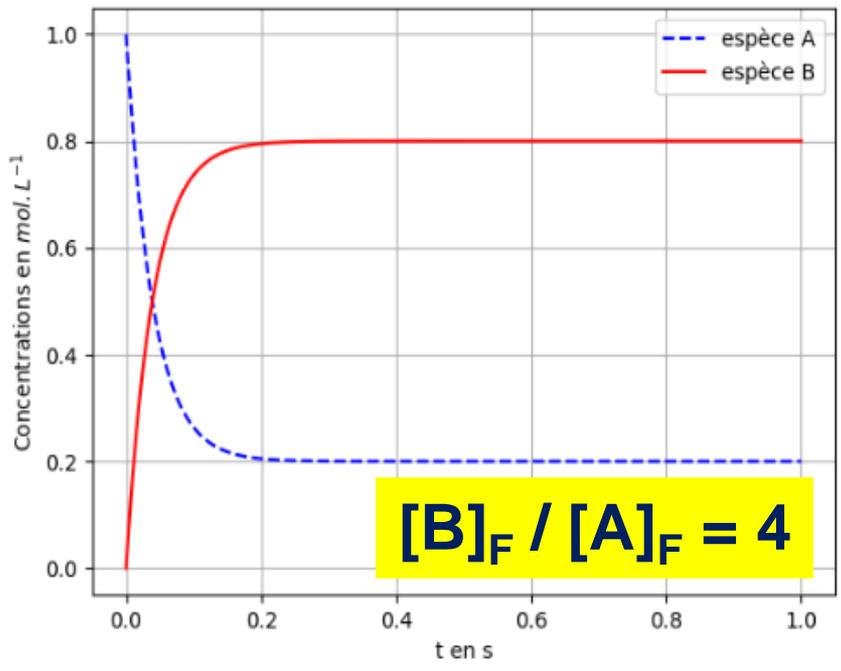
Application 8 : Ecrire les équations différentielles vérifiées par [A] et [B].

$$\# v_{\text{FORM,A}} = \frac{d[A]}{dt} = -v_1 + v_2 = -k_d [A] + k_i [B]$$

$$\# v_{\text{FORM,B}} = \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_d [A] - k_i [B]$$

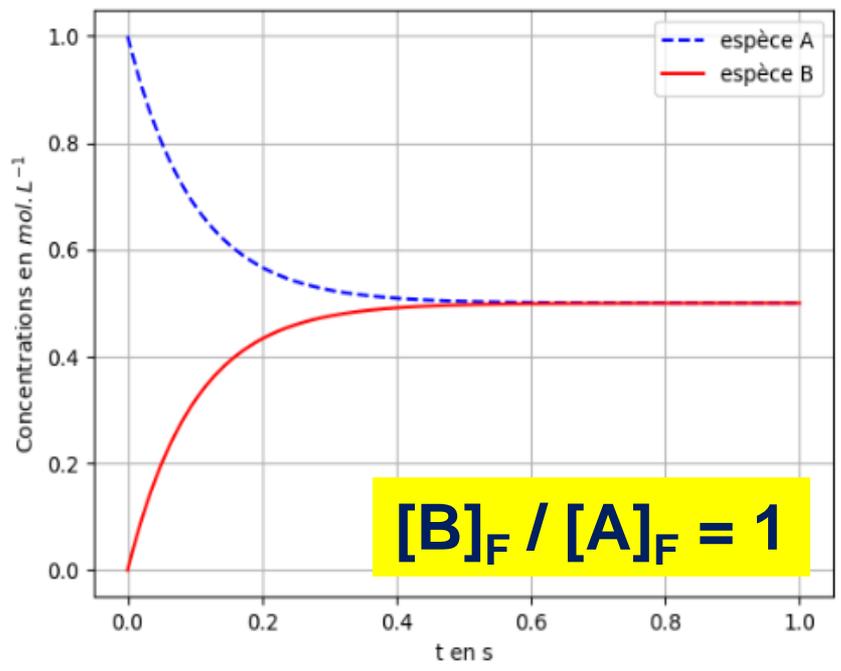
$k_d = 20 \text{ s}^{-1} ; k_i = 5 \text{ s}^{-1}$

$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$



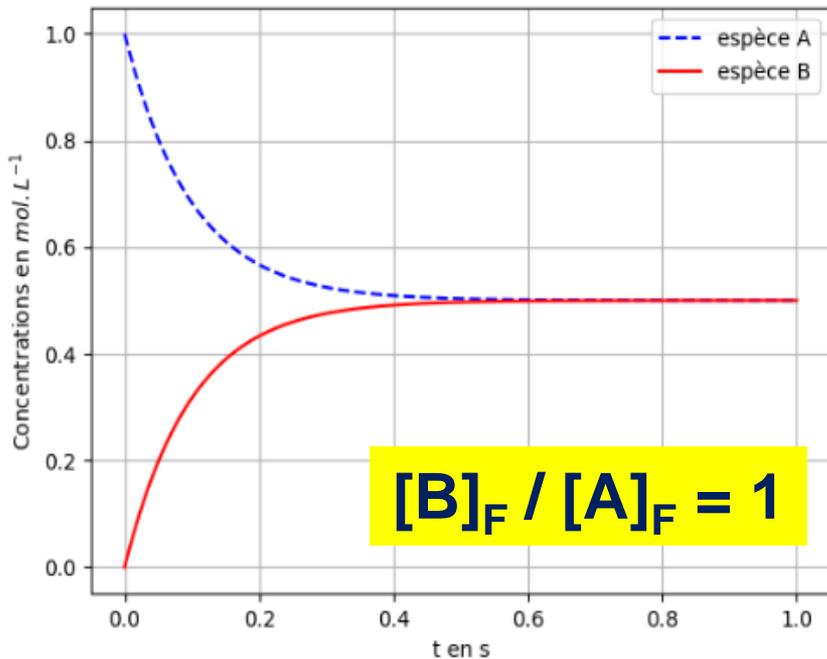
$k_d = 5 \text{ s}^{-1} ; k_i = 5 \text{ s}^{-1}$

$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$



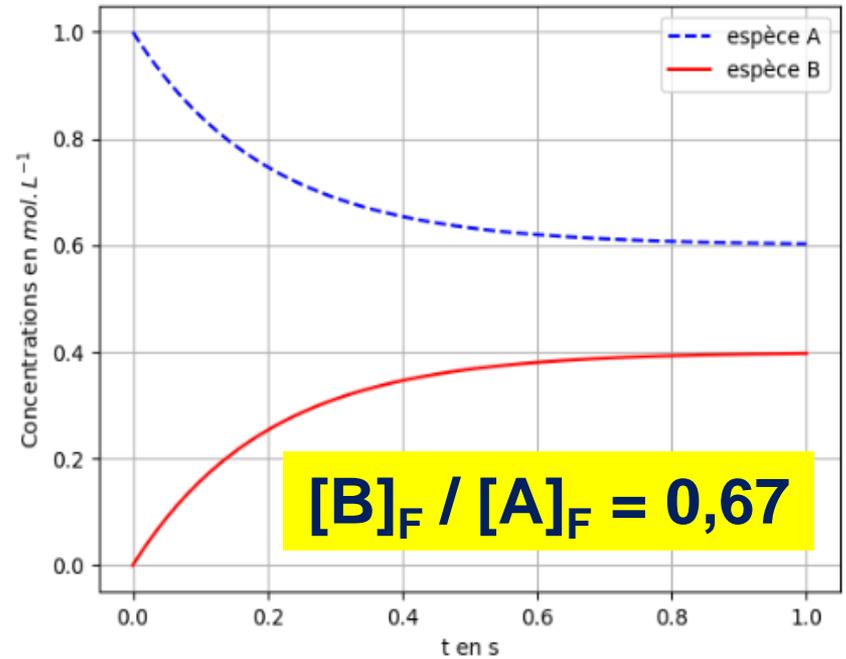
$$k_d = 5 \text{ s}^{-1} ; k_i = 5 \text{ s}^{-1}$$

$$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$k_d = 2 \text{ s}^{-1} ; k_i = 3 \text{ s}^{-1}$$

$$[A]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [B]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$



Application 9 : En raisonnant sur une des équations différentielles, exprimer la valeur du rapport $[B]/[A]$ dans l'état final en fonction des constantes de vitesses k_d et k_i .

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_d [A] + k_i [B]$$

A l'équilibre, $\frac{d[A]}{dt} = 0 \Leftrightarrow -k_d [A]_F + k_i [B]_F = 0$

$$\Leftrightarrow k_d [A]_F = k_i [B]_F$$

Vitesse égale des 2 actes élémentaires opposés

🔗 **Application 9** : En raisonnant sur une des équations différentielles, exprimer la valeur du rapport $[B]/[A]$ dans l'état final en fonction des constantes de vitesses k_d et k_i .

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_d [A] + k_i [B]$$

A l'équilibre, $\frac{d[A]}{dt} = 0$ $\Leftrightarrow -k_d [A]_F + k_i [B]_F = 0$

$$\Leftrightarrow k_d [A]_F = k_i [B]_F$$

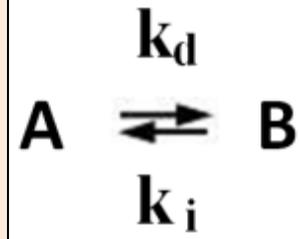
Vitesse égale des 2 actes élémentaires opposés

$$\Leftrightarrow \frac{[B]_F}{[A]_F} = \frac{k_d}{k_i} = K^\circ$$

Constante thermodynamique d'équilibre

🔑 **CONCLUSION** : Approximation du Pré-Equilibre Rapide (AEPR) :

Soit $A \rightleftharpoons B$ un acte élémentaire renversible précédant un autre acte élémentaire $B \rightarrow C$ de constante de vitesse k_2 ,

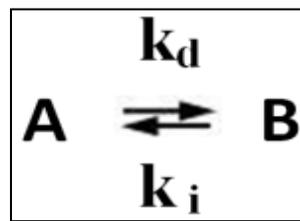


on dit que $A \rightleftharpoons B$ est un **Pré-Equilibre Rapide** si k_d et $k_i \gg k_2$

Après une courte durée, l'équilibre est atteint :
À chaque instant, les vitesses des 2 actes élémentaires opposés sont égales et on a la relation :

$$\begin{aligned} v_{\text{direct}} &= v_{\text{indirect}} \\ k_{\text{direct}} [A] &= k_{\text{indirect}} [B] \end{aligned}$$

☛ CONCLUSION : Approximation du Pré-Equilibre Rapide (AEPR) :



Si un acte élémentaire renversible $A \rightleftharpoons B$ précède un autre acte élémentaire $B \rightarrow C$ de constante de vitesse k_2 ,

on dit que $A \rightleftharpoons B$ est un **Pré-Equilibre Rapide** si : k_d et $k_i \gg k_2$

Après une courte durée, l'équilibre est atteint :
À chaque instant, les vitesses des 2 actes élémentaires opposés sont égales et on a la relation :

$$\begin{aligned} v_{\text{direct}} &= v_{\text{indirect}} \\ k_{\text{direct}} [A] &= k_{\text{indirect}} [B] \end{aligned}$$

III- La catalyse

1) Définitions et propriétés

Catalyseur = espèce chimique qui *augmente la vitesse d'une réaction chimique sans en modifier l'état d'équilibre final.*

N'apparaît pas dans l'équation chimique

III- La catalyse

1) Définitions et propriétés

Catalyseur = espèce chimique qui **augmente la vitesse d'une réaction chimique sans en modifier l'état d'équilibre final.**

N'apparaît pas dans l'équation chimique

➔ Exemple : les ions I^- réagissent lentement avec les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, sauf si on rajoute des ions Fe^{2+} .

⇒ Interprétation SANS CATALYSE (transformation lente) :



⇒ Interprétation AVEC CATALYSE (transformation rapide) :

Les ions Fer(II) sont oxydés par les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$...



Catalyseur CONSOMME

... puis les ions fer(III) sont réduits par les ions $\text{I}^-(\text{aq})$.



Catalyseur REGENERE

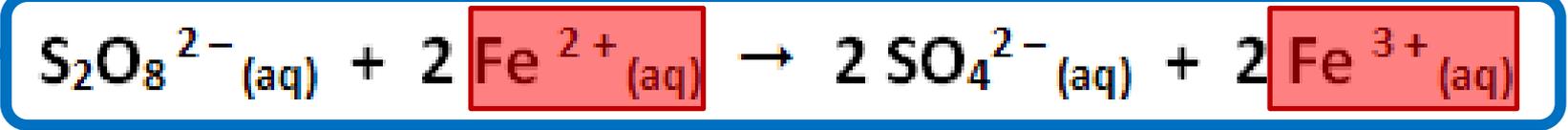
➔ Exemple : les ions I^- réagissent lentement avec les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, sauf si on rajoute des ions Fe^{2+} .

⇒ Interprétation SANS CATALYSE (transformation lente) :



⇒ Interprétation AVEC CATALYSE (transformation rapide) :

Les ions Fer(II) sont oxydés par les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$...



Catalyseur CONSOMME

+

... puis les ions fer(III) sont réduits par les ions $\text{I}^-(\text{aq})$.



Catalyseur REGENERE



2) Les différents types de catalyseurs

Catalyse **HOMOGENE**

➔ les Réactifs et le catalyseur forment une seule phase



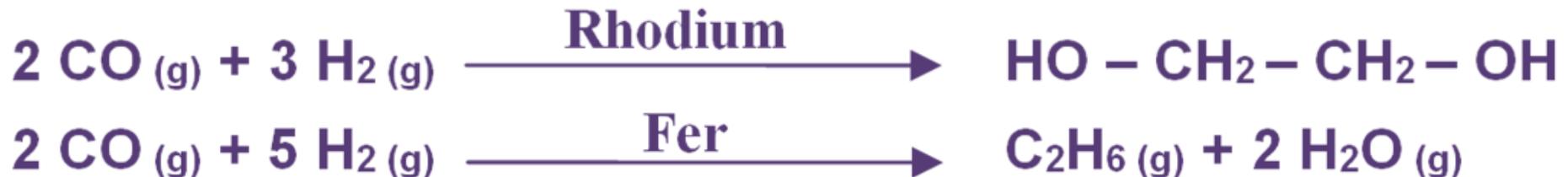
2) Les différents types de catalyseurs

Catalyse **HOMOGENE**

- ➔ les *Réactifs* et le *catalyseur* forment **une seule phase**
- ➔ Tout le catalyseur participe
- ➔ Séparation finale difficile

Catalyse **HETEROGENE**

- ➔ les *Réactifs* et le *catalyseur* forment **2 phases distinctes**
- ➔ Séparation finale facile et catalyseur souvent sélectif

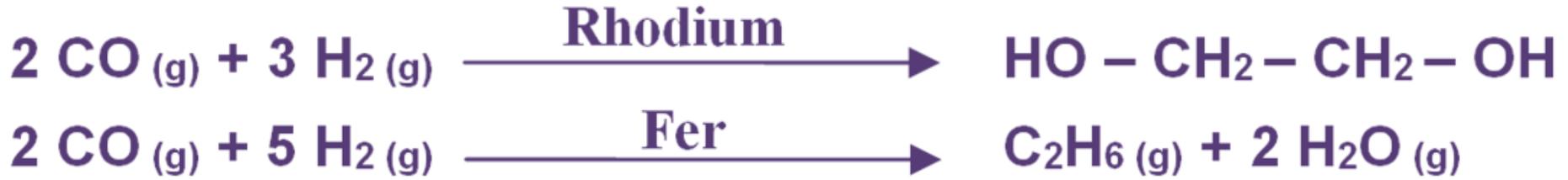


- ➔ Action seulement sur la surface du catalyseur, plus efficace si plus divisé
- ➔ Surface du catalyseur qui peut subir un vieillissement

Catalyse HETEROGENE

➔ les Réactifs et le catalyseur forment 2 phases distinctes

➔ Séparation finale facile et catalyseur souvent sélectif



➔ Action seulement sur la surface du catalyseur, plus efficace si plus divisé

➔ Surface du catalyseur qui peut subir un vieillissement

Catalyse ENZYMATIQUE

➔ Catalyseur = enzyme

➔ Catalyseur sélectif par rapport à la molécule sur laquelle elle agit et par rapport à la réaction qu'elle lui fait subir

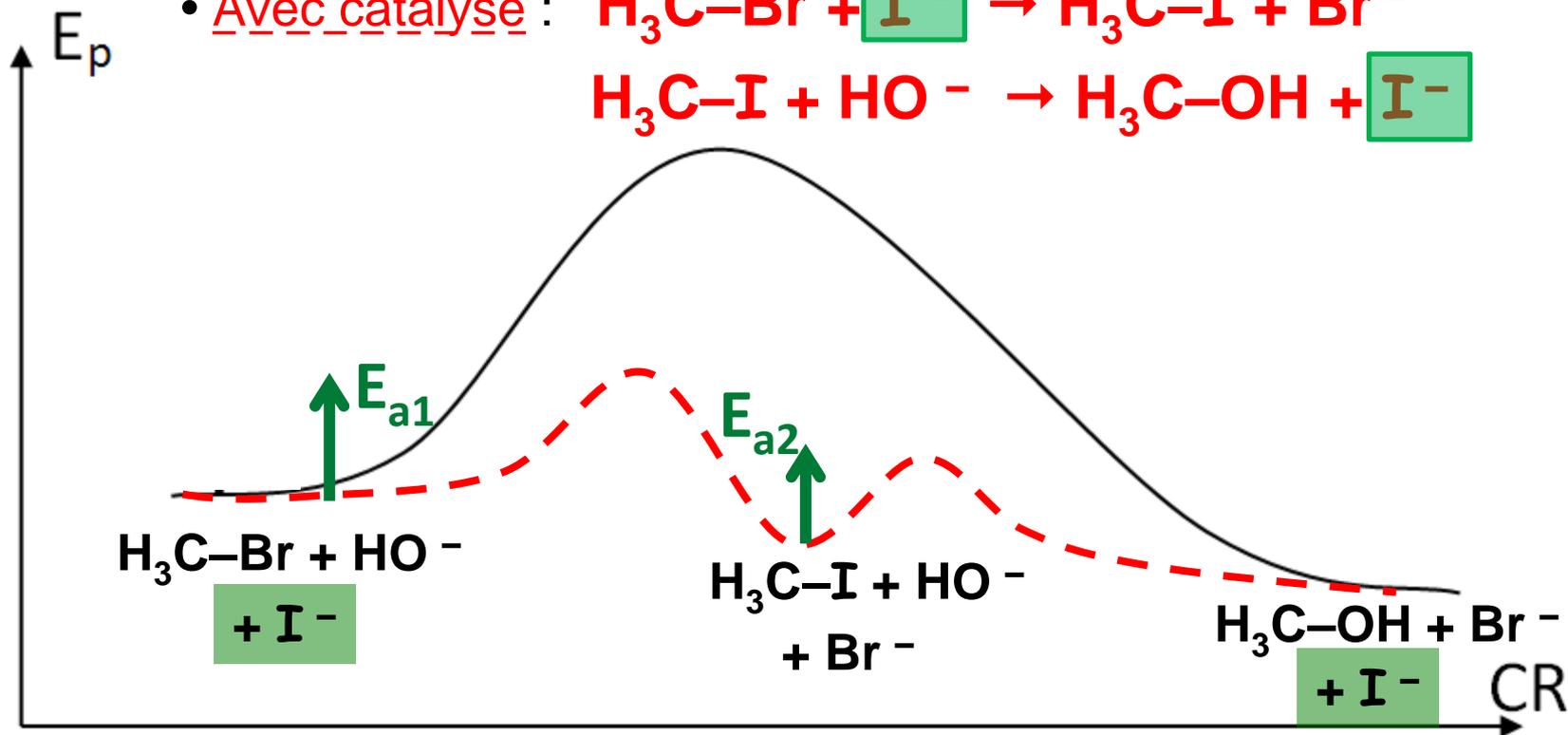
➔ Conditions de travail particulières, proches des milieux biologiques

3) Mode d'action des catalyseurs



• Sans catalyse : $\text{H}_3\text{C-Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C-OH} + \text{Br}^-$

• Avec catalyse : $\text{H}_3\text{C-Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C-I} + \text{Br}^-$



• CONCLUSION : En présence d'un catalyseur, le mécanisme réactionnel fait apparaître **plus d'actes élémentaires** qu'en l'absence de catalyseur.

Tous ces actes élémentaires ont une **énergie d'activation inférieure à ceux de la réaction non catalysée** (ici, E_{a1} et $E_{a2} < E_a$).

☛ **CONCLUSION** : En présence d'un catalyseur, le mécanisme réactionnel fait apparaître **plus d'actes élémentaires** qu'en l'absence de catalyseur.

Tous ces actes élémentaires ont une **énergie d'activation inférieure à ceux de la réaction non catalysée** (ici, E_{a1} et $E_{a2} < E_a$).

4) Cas particulier de la catalyse enzymatique

a/ Le vocabulaire spécifique aux enzymes

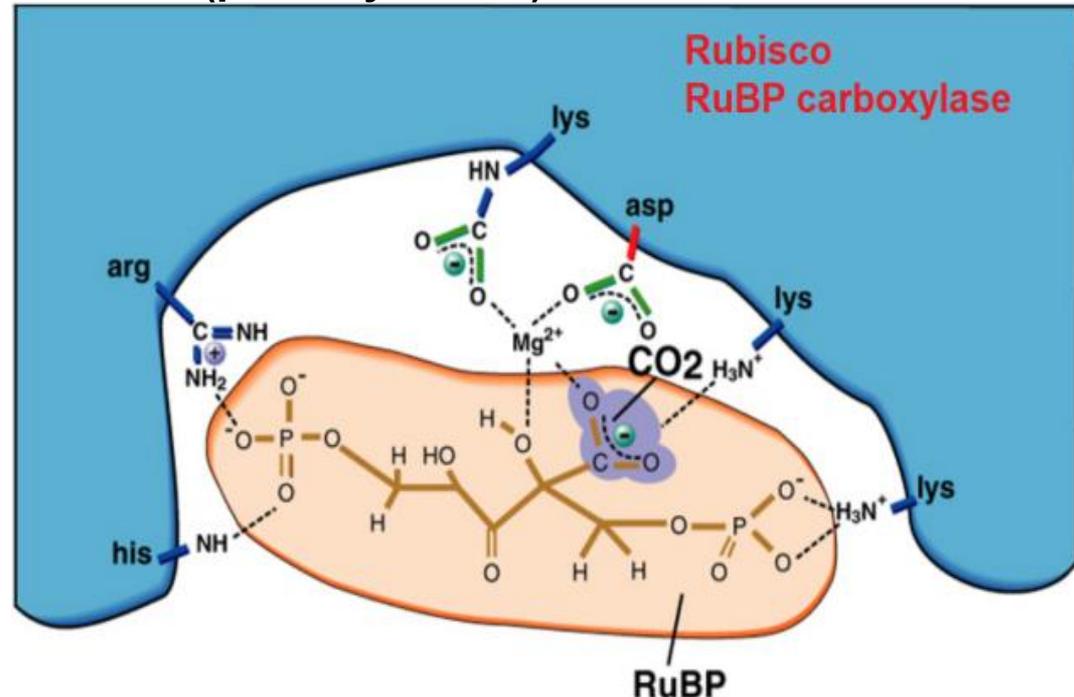
Près de 40 000 enzymes différentes chez l'Homme

Vitesses de réaction multipliées jusqu'à 10^{12} fois !

Réaction catalysée en un endroit particulier de l'enzyme = **SITE ACTIF**

Forme particulier du site actif \Leftrightarrow réactif particulier = **SUBSTRAT**

Fig. 1 : Fixation du substrat RuBP par l'enzyme Rubisco (photosynthèse)



Assemblage Enzyme-Substrat = **COMPLEXE Enzyme-Substrat**

a/ Le vocabulaire spécifique aux enzymes

Réaction catalysée en un endroit particulier de l'enzyme = **SITE ACTIF**

Forme particulier du site actif \Leftrightarrow réactif particulier = **SUBSTRAT**

Assemblage Enzyme-Substrat = **COMPLEXE Enzyme-Substrat**

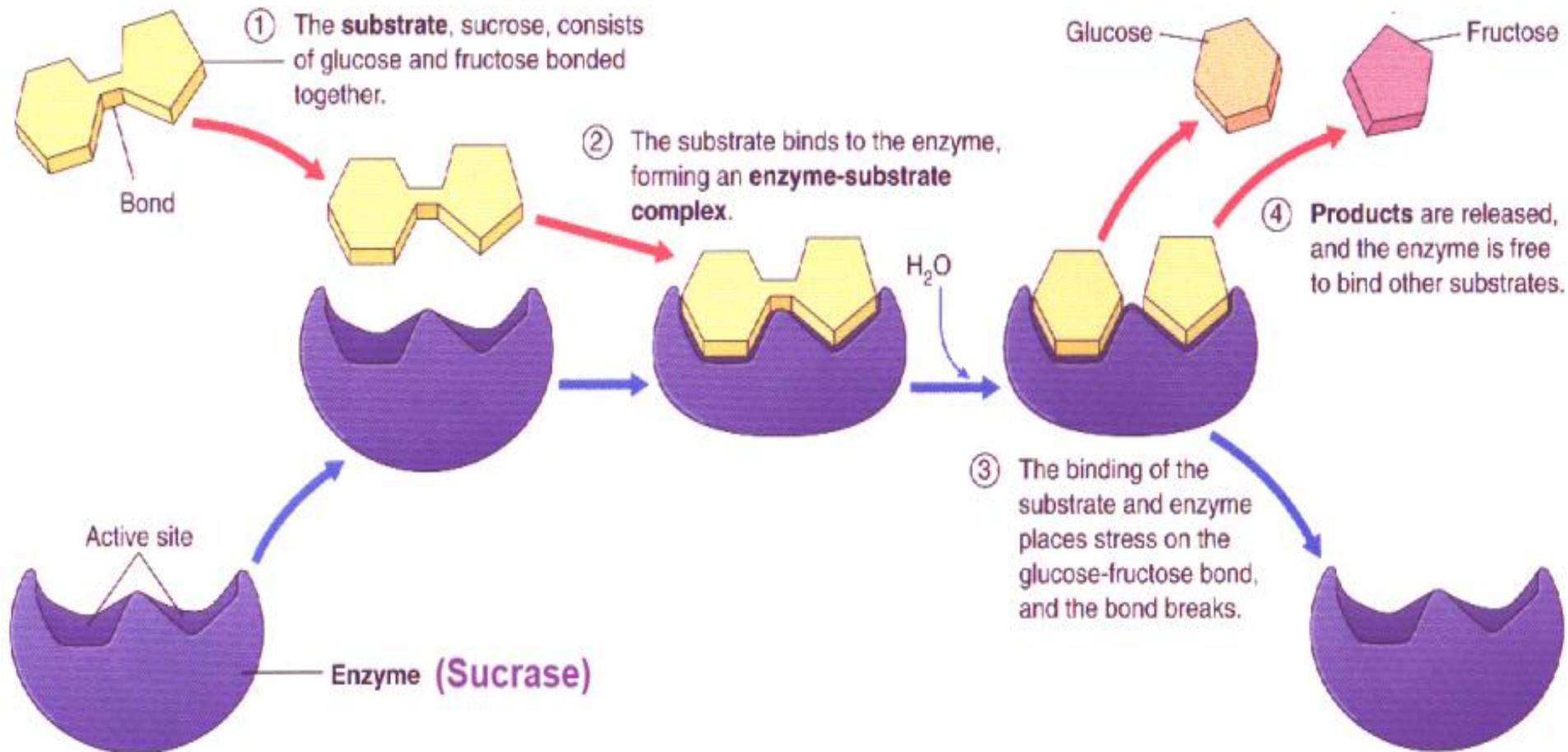
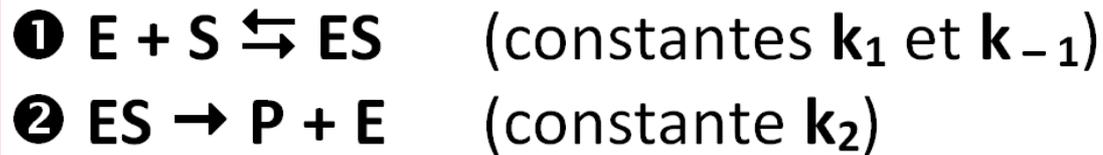


Fig. 2 : Hydrolyse du saccharose (sucrose) par la saccharase (sucrase)

b/ Modèle de Michaëlis-Menten sans inhibiteur

Transformation $S \rightarrow P$ d'un substrat S en produit P,
catalysée par une enzyme E



En introduisant le substrat en large excès par rapport à l'enzyme (soit $[S]_0 \gg [E]_0$), l'acte élémentaire $\textcircled{1}$ peut être considéré comme un pré-équilibre rapide.

Application 10 :

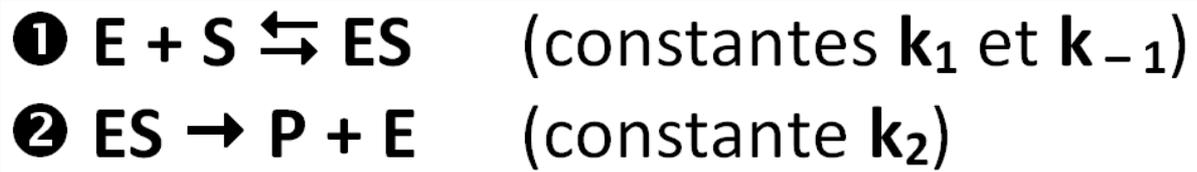
a) A l'aide de l'AECD, exprimer la vitesse volumique v de la réaction $S \rightarrow P$ en fonction de $[ES]$.

L'acte élémentaire $\textcircled{2}$ étant le plus lent (ECD) : $v = v_2 \Leftrightarrow v = k_2 \times [ES]$ (1)

b) Par conservation de la matière, quelle relation existe-t-il entre $[E]$, $[ES]$ et $[E]_0$?

Par conservation de la matière pour l'enzyme, $[E]_0 = [E] + [ES]$ (2)

c) En déduire l'expression de la valeur v_{MAX} de la vitesse volumique maximale de réaction en fonction de k_2 et de $[E]_0$. v sera maximale si $[ES]$ est maximale, c'est-à-dire si $[E] = 0$ (enzymes toutes complexées).



✎ Application 10 :

a) Exprimer la vitesse volumique v de la réaction $\text{S} \rightarrow \text{P}$ en fonction de $[\text{ES}]$.

L'acte élémentaire $\textcircled{2}$ étant le plus lent (ECD) : $v = v_2 \Leftrightarrow v = k_2 \times [\text{ES}]$ (1)

b) Par conservation de la matière, quelle relation existe-t-il entre $[\text{E}]$, $[\text{ES}]$ et $[\text{E}]_0$?

Par conservation de la matière pour l'enzyme, $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$ (2)

c) En déduire l'expression de la valeur v_{MAX} de la vitesse volumique maximale de réaction en fonction de k_2 et de $[\text{E}]_0$. v sera maximale si $[\text{ES}]$ est maximale, c'est-à-dire si $[\text{E}] = 0$ (enzymes toutes complexées).

D'après (2), on a alors $[\text{ES}]_{\text{MAX}} = [\text{E}]_0$ et $v_{\text{MAX}} = k_2 \times [\text{E}]_0$ (3)

d) Quelle relation peut-on tirer du fait que l'acte élémentaire $\textcircled{1}$ soit un pré-équilibre rapide ? $v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1 \times [\text{E}] \times [\text{S}] = k_{-1} \times [\text{ES}]$ (4)

e) A l'aide de (2) et (4), exprimer $[\text{ES}]$ en fonction de k_1 , k_{-1} , $[\text{E}]_0$ et $[\text{S}]$.

On injecte (2) dans (4) $\Leftrightarrow k_1 \times ([\text{E}]_0 - [\text{ES}]) \times [\text{S}] = k_{-1} \times [\text{ES}]$

$$\Leftrightarrow [\text{ES}] = \frac{k_1 \times [\text{E}]_0 \times [\text{S}]}{k_1 \times [\text{S}] + k_{-1}} \quad (5)$$

a) Exprimer la vitesse volumique v de la réaction $S \rightarrow P$ en fonction de $[ES]$.

L'acte élémentaire ② étant le plus lent (ECD) : $v = v_2 \Leftrightarrow v = k_2 \times [ES]$ (1)

c) En déduire l'expression de la valeur v_{MAX} de la vitesse volumique maximale de réaction en fonction de k_2 et de $[E]_0$.

D'après (2), on alors $[ES]_{MAX} = [E]_0$ et $v_{MAX} = k_2 \times [E]_0$ (3)

d) Quelle relation peut-on tirer du fait que l'acte élémentaire ① soit un pré-équilibre rapide ? $v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1 \times [E] \times [S] = k_{-1} \times [ES]$ (4)

e) A l'aide de (2) et (4), exprimer $[ES]$ en fonction de k_1 , k_{-1} , $[E]_0$ et $[S]$.

On injecte (2) dans (4) $\Leftrightarrow k_1 \times ([E]_0 - [ES]) \times [S] = k_{-1} \times [ES]$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1 \times [E]_0 \times [S]}{k_1 \times [S] + k_{-1}} \quad (5)$$

f) On définit K_M , la constante de Michaëlis, comme la constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe enzyme-substrat selon le bilan : $ES \rightleftharpoons E + S$.

(6)

$$K_M = \frac{[E][S]}{[ES]C^\circ}$$

Donner son expression en fonction de $[ES]$, $[E]$, $[S]$ et C° (concentration molaire de référence = 1 mol.L^{-1})

g) Déduire des relations (1), (3), (5) et (6) que la vitesse volumique de réaction est donnée par la formule ci-contre.

$$v = \frac{v_{MAX} \times [S]}{[S] + K_M C^\circ}$$

$$v = k_2 \times [ES] \quad (1)$$

$$v_{MAX} = k_2 \times [E]_0 \quad (3)$$

e) A l'aide de (2) et (4), exprimer [ES] en fonction de k_1 , k_{-1} , $[E]_0$ et [S].

- On injecte (2) dans (4) $\Leftrightarrow k_1 \times ([E]_0 - [ES]) \times [S] = k_{-1} \times [ES]$

$$\Leftrightarrow [ES] = \frac{k_1 \times [E]_0 \times [S]}{k_1 \times [S] + k_{-1}} \quad (5)$$

(6)

f) Donner l'expression de la **constante de Michaëlis** en fonction de [ES], [E], [S] et C° (concentration standard = 1 mol.L⁻¹)

$$K_M = \frac{[E][S]}{[ES]C^\circ}$$

g) Déduire des relations (1), (3), (5) et (6) que la vitesse volumique de réaction est donnée par la formule ci-contre.

$$v = \frac{v_{MAX} \times [S]}{[S] + K_M C^\circ}$$

On injecte (5) dans (1) $\Leftrightarrow v = k_2 \times \frac{k_1 \times [E]_0 \times [S]}{k_1 \times [S] + k_{-1}} \Leftrightarrow v = \frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{[S] + \frac{k_{-1}}{k_1}}$

$$\Leftrightarrow \underset{(3)}{v} = \frac{v_{MAX} \times [S]}{[S] + \frac{[E][S]}{[ES]}} \quad (6)$$

$$v = \frac{v_{MAX} \times [S]}{[S] + K_M C^\circ}$$

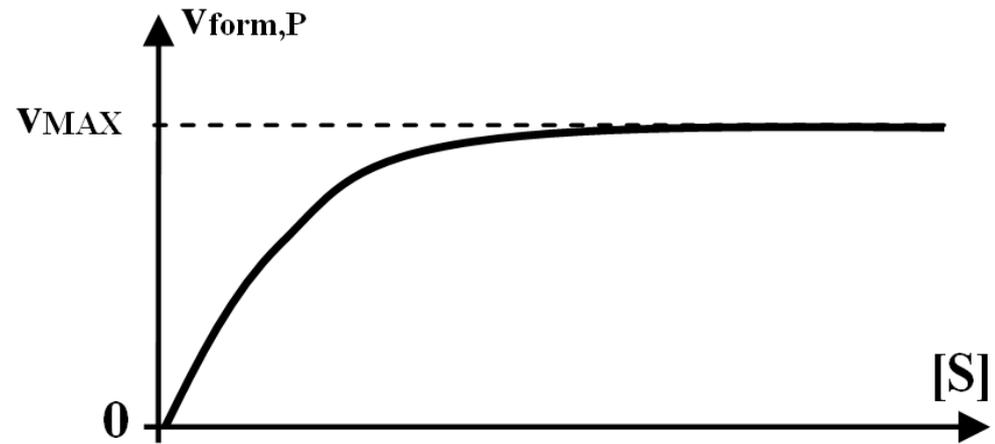
On injecte (5) dans (1) $\Leftrightarrow v = k_2 \times \frac{k_1 \times [E]_0 \times [S]}{k_1 \times [S] + k_{-1}} \Leftrightarrow v = \frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{[S] + \frac{k_{-1}}{k_1}}$

\Leftrightarrow (3) $v = \frac{v_{MAX} \times [S]}{[S] + \frac{[E][S]}{[ES]}}$ \Leftrightarrow (6)

$$v = \frac{v_{MAX} \times [S]}{[S] + K_M C^o}$$

h) Pour $[E]_0 = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, on mesure la vitesse de la réaction pour différentes valeurs de concentrations en substrat $[S]$.

Montrer que le tracé de la régression linéaire $1/v = f(1/[S])$ permet d'accéder à la valeur de K_M et à v_{max} .



$[S] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	0	1,0	1,25	2,5	5,0	10
$v (10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0	2,50	2,80	3,55	4,15	4,55

$$\frac{1}{v} = \frac{[S] + K_M \times C^o}{v_{MAX} \times [S]} \Leftrightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{v_{MAX}} + \frac{K_M \times C^o}{v_{MAX}} \times \frac{1}{[S]}$$

Ordonnée
Ordonnée à l'origine b
Abscisse
Coefficient directeur a

h) Pour $[E]_0 = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, on mesure la vitesse de la réaction pour différentes valeurs de concentrations en substrat $[S]$. Montrer que le tracé de la régression linéaire $1/v = f(1/[S])$ permet d'accéder à la valeur de K_M et à v_{MAX} .

$[S]$ ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	0	1,0	1,25	2,5	5,0	10
v ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0	2,50	2,80	3,55	4,15	4,55

$$\frac{1}{v} = \frac{[S] + K_M \times C^\circ}{v_{MAX} \times [S]} \Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{v}} = \boxed{\frac{1}{v_{MAX}}} + \boxed{\frac{K_M \times C^\circ}{v_{MAX}}} \times \boxed{\frac{1}{[S]}}$$

Ordonnée
Ordonnée à l'origine b
Abscisse

$$\frac{1}{v_{MAX}} = b = 2,0 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \underline{v_{max} = 1 / b = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}}$$

$$\frac{K_M \times C^\circ}{v_{MAX}} = a = 19,8 \text{ min} \Rightarrow \underline{K_M = (a \times v_{max}) / C^\circ = 9,85 \cdot 10^{-5}}$$

c/ Modèle de Michaëlis-Menten AVEC inhibiteur

Un **INHIBITEUR** est une **substance qui diminue la vitesse d'une réaction** catalysée par une enzyme.

Différents types d'inhibiteurs

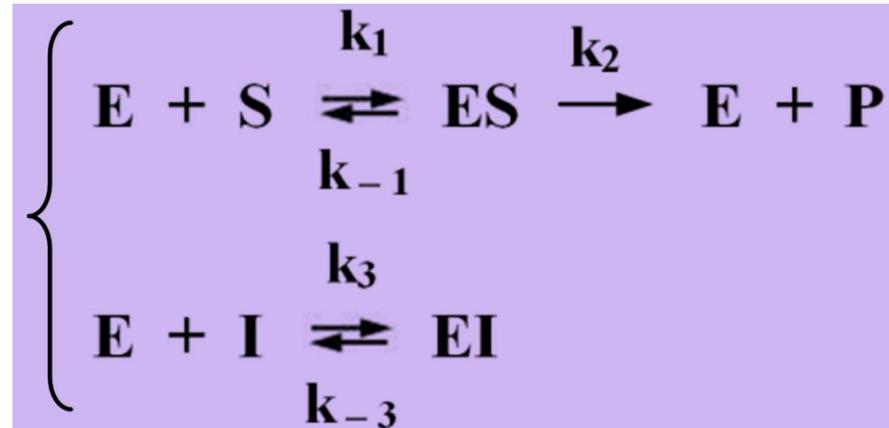
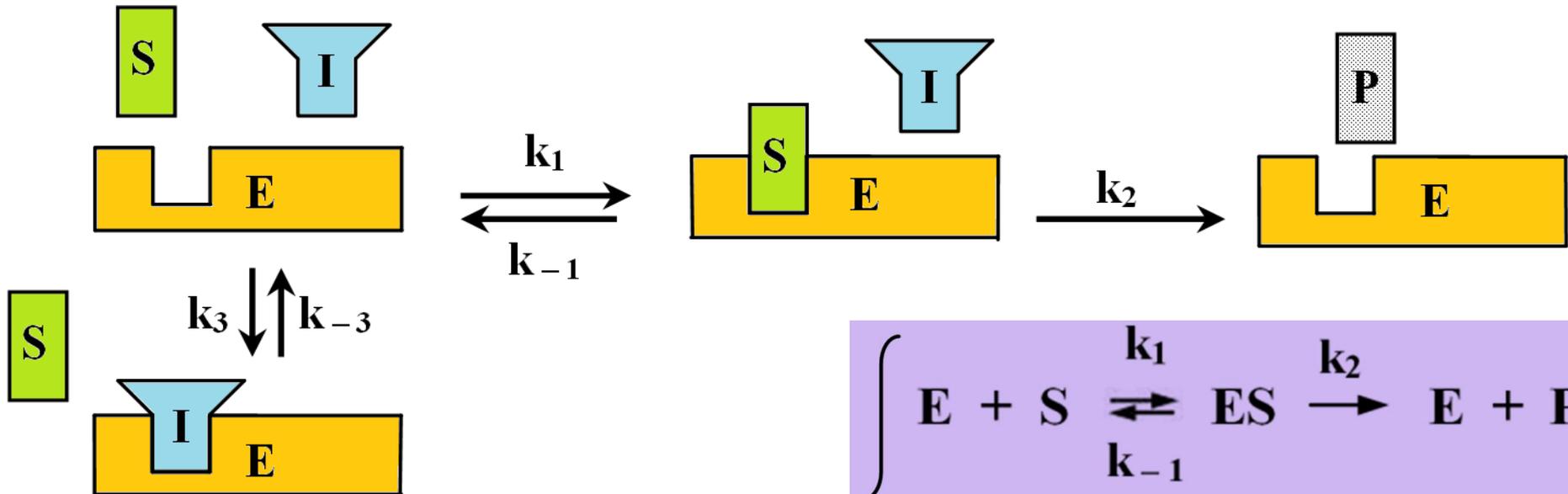
Coefficient directeur

$$\frac{K_M}{V_{MAX}} = 19,8 \text{ min} \quad \rightarrow \quad \underline{K_M = v_{max} \times 19,8 = 9,85 \cdot 10^{-5}}$$

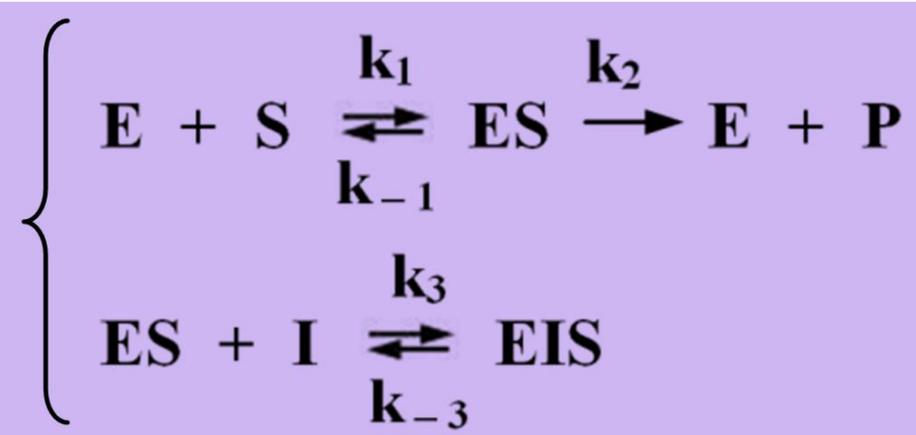
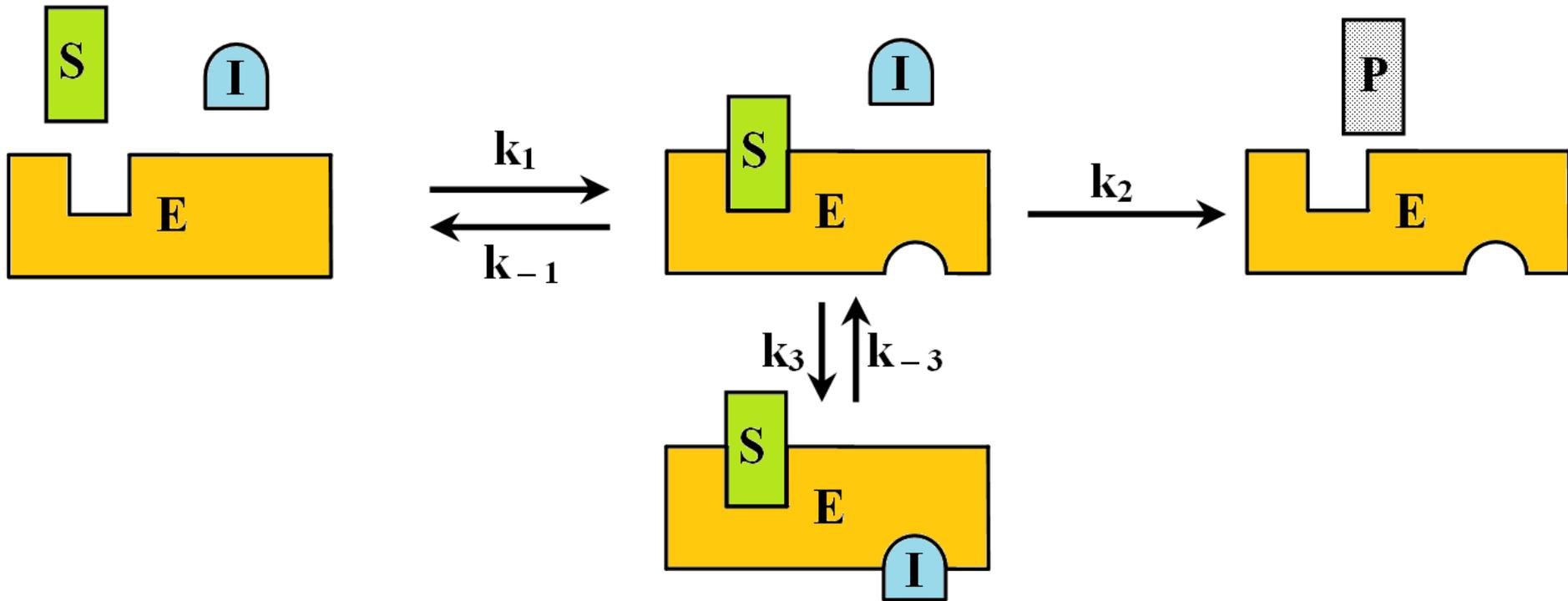
c/ Modèle de Michaëlis-Menten AVEC inhibiteur

Un **INHIBITEUR** est une **substance qui diminue la vitesse d'une réaction** catalysée par une enzyme.

Inhibiteur **COMPETITIF**



Inhibiteur **INCOMPÉTITIF**



Inhibiteur NON COMPETITIF

