

# Cinétique (prepa)

## I Détermination de l'énergie d'activation:

Loi d'Arrhenius:  $k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

↑  $E_a$  ← Energie Activation (kJ.mol<sup>-1</sup>)

↑ facteur de fréquence (même de k)

a) On connaît k pour T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>:

$$\left. \begin{aligned} k(T_1) &= A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k(T_2) &= A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{aligned} \right\} \text{2 équations à 2 inconnues.}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

On peut isoler  $E_a = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$

→ On peut retrouver A. connaissant E<sub>a</sub>

b) On connaît k pour plus de 2 températures:

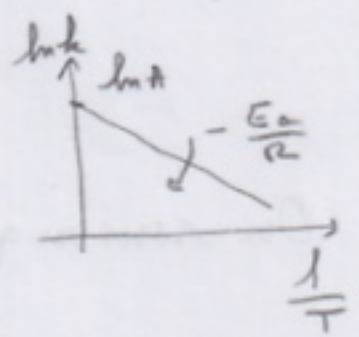
Régression linéaire:  $k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$\ln k = \ln \left( A e^{-\frac{E_a}{RT}} \right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

y = b      a = -



## II Cinétique de l'ordre 0: $\alpha X \rightarrow \beta Y$

Si la réaction admet un ordre alors on a

$$v = k [X]^p \quad \text{A l'ordre 0 } p=0$$

$$v = k [X]^0 = k \quad \left. \begin{array}{l} \text{quelque soit le temps} \\ \text{donc } k \text{ a l'unité de } v. \end{array} \right\}$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$v = k \rightarrow \underline{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

La loi de vitesse s'exprime:  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[Y]}{dt}$

$$v = k = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[X]}{dt} \Rightarrow \boxed{\frac{d[X]}{dt} = -k\alpha}$$

On peut intégrer entre  $t=0$  et  $t$ :  $\int_{t=0}^t \frac{d[X]}{dt} dt = \int_{t=0}^t -k\alpha dt$

$$[X]_{t=0}^t = [-k\alpha t]_{t=0}^t$$

$$[X]_t - [X]_{t=0} = -k\alpha (t-0)$$

On trouve alors:  $\boxed{[X]_t = [X]_0 - k\alpha t}$

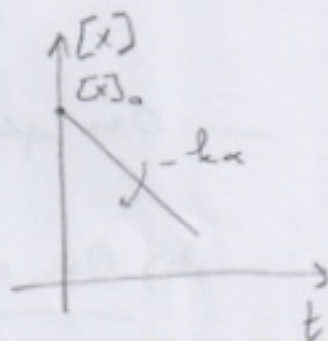
Temps de demi réaction:  $[X]_{t=1/2} = \frac{[X]_{t=0}}{2}$

on remplace dans l'expression.

$$\frac{[X]_{t=0}}{2} = [X]_{t=0} - k\alpha t_{1/2}$$

$$k\alpha t_{1/2} = \frac{[X]_{t=0}}{2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{[X]_{t=0}}{2k\alpha}}$$

On remarque que  $t_{1/2}$  est proportionnel à  $[X]_{t=0}$  initiale ( $t=0$ )



### III Cinétique de l'ordre 1: $\alpha X \rightarrow \beta Y$ Cinetique ②

Si la réaction admet un ordre:

$$v = k [X]^p \quad \text{avec } p = 1$$

$$v = k [X] \quad \left| \begin{array}{l} \text{Dimension de } k = \frac{[v]}{[X]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} \\ \text{en } \text{s}^{-1} \end{array} \right. \quad v = \frac{1}{\nu} \frac{d\xi}{dt}$$

La loi de vitesse s'exprime:  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[Y]}{dt}$

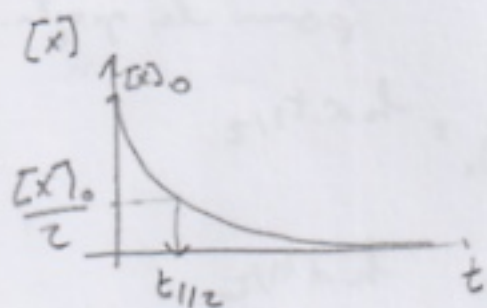
$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[X]}{dt} = k [X] \Rightarrow \frac{d[X]}{dt} = -k\alpha [X]$$

Séparation des variables:  $\frac{1}{[X]} d[X] = -k\alpha dt$

on intègre entre 0 et t:  $\int_0^t \frac{1}{[X]} d[X] = \int_0^t -k\alpha dt$

$$\ln [X]_t - \ln [X]_0 = -k\alpha (t - 0)$$

$$\boxed{[X]_t = [X]_0 e^{-k\alpha t}}$$



$$t_{1/2} = \frac{[X]_0}{2} \Rightarrow \frac{[X]_0}{2} = [X]_0 e^{-k\alpha t_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k\alpha t_{1/2}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -k\alpha t_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

$$\boxed{t_{1/2} = + \frac{\ln 2}{k\alpha}}$$

On remarque que  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[X]_0$ !

#### IV Cinétique de l'ordre 2: $2X \rightarrow Y$

Si la réaction admet un ordre :

$$v = k [X]^p \quad \text{avec } p=2$$

$$v = k [X]^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Dimension de } k: \frac{v}{[X]^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} \\ \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1} \end{array} \right. \quad k = \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

La loi de vitesse s'exprime:  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[Y]}{dt}$

$$v = k [X]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[X]}{dt} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{[X]^2} d[X] = -k \alpha dt}$$

Séparation des variables:  $\frac{1}{[X]^2} d[X] = -k \alpha dt$

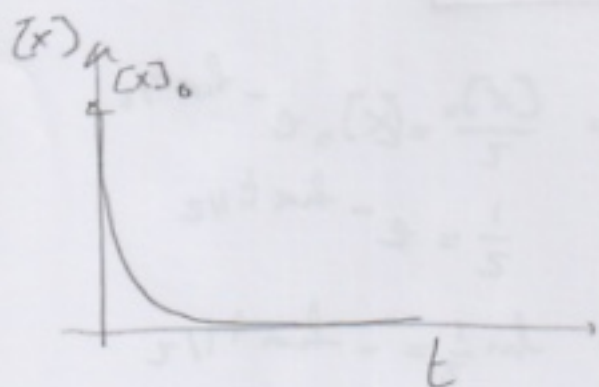
On peut intégrer entre 0 et t:  $\int_{[X]_0}^{[X]_t} -\frac{1}{[X]^2} d[X] = \int_0^t k \alpha dt$

$$\left[ \frac{1}{[X]} \right] = \frac{1}{x}$$

$$\frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0} = k \alpha (t - 0)$$

On trouve alors:  $\boxed{\frac{1}{[X]_t} = \frac{1}{[X]_0} + k \alpha t} \equiv [X]_t = \frac{[X]_0}{1 + k \alpha t [X]_0}$

pour le graph.



$$t_{1/2} \quad \frac{1}{[X]_{0/2}} = \frac{1}{[X]_0} + k \alpha t_{1/2}$$

$$\frac{2}{[X]_0} - \frac{1}{[X]_0} = k \alpha t_{1/2}$$

$$\frac{1}{[X]_0} = k \alpha t_{1/2}$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{[X]_0} \times \frac{1}{k \alpha}}$$

$t_{1/2}$  est inversement proportionnelle à  $[X]_0$  pour une cinétique d'ordre 2

## V Cinétique à 2 réactifs:

Limite 3



Si cette réaction admet un ordre:

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

$\alpha$  est l'ordre partiel A  
 $\beta$  ———— B  
 $\alpha + \beta =$  ordre global

Pour déterminer  $\alpha$  et  $\beta$  il faut se ramener à une loi de vitesse sous la forme  $v = k' [A]^{\alpha}$

1<sup>re</sup> Situation: **Dégénérescence** B est en large excès.

A tout instant  $[B] \gg [A]$  donc:  $[B] \approx \text{cte}$

$$v = k_{app} [A]^{\alpha} \quad \text{avec } k_{app} = [B]^{\beta}_0$$

$\uparrow$  constante apparente.

On se retrouve dans un cas class. que  $\leftarrow \begin{matrix} 0 \\ > 1 \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}$

Aussi appelé méthode d'Ostwald

2<sup>de</sup> Situation: Cas d'un **mélange stoechiométrique**

$$\left. \begin{matrix} [A]_0 \\ a \end{matrix} = \begin{matrix} [B]_0 \\ b \end{matrix} \right\} \text{mélange stoechiométrique.}$$

Dans ces conditions à n'importe quel moment:

$$\frac{[A]_t}{a} = \frac{[B]_t}{b} \quad \text{Dans la loi de vitesse: } v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

$$[B]_t = \frac{b}{a} [A]_t$$

ordre global.  $v = k [A]^{\alpha} [A]^{\beta} \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}$

$$v = k_{app} [A]^{\alpha + \beta} \quad v = \underbrace{k \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}}_{k_{app}} [A]^{\alpha + \beta}$$

Intéret en stochie on trouve l'ordre global

# Cinétique Enzymatique

Cinétique (4)

## I Qu'est ce qu'une enzyme:

x C'est un catalyseur biologique (souvent protéique) qui permet d'accélérer la réaction sans modifier l'équilibre thermodynamique. Elle permet l'abaissement de l'Ea.

→ Elle n'est pas consommée

→ Elle n'influence pas la position de l'équilibre ( $\Delta G$ ,  $K...$ )

→ Elle abaisse l'Ea via un chemin réactionnel alternatif.

Rend la réaction possible entre  $T = 37^\circ$  et plus lente.

Tres souvent c'est une protéine. Contre exemple: les ribozymes qui sont des ARN catalytique donc pas de squelettes peptidés.

x II existe des enzymes simple et complexe

Enzyme simple: protéine seule suffit.

Enzyme complexe: nécessite un cofacteur.

Les cofacteurs: — ions métalliques:  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}...$

Ils stabilisent les charges et active le substrat.

→ coenzyme (organique)

Sont dérivées de vitamine lié + ou - forment à l'enzyme participe à la structure quaternaire.

Enzyme complexe / sans cofacteur = Apo enzyme = inactive  
avec = Holo enzyme = active

x De manière générale accélère la réaction entre  $10^6$  et  $10^{12}$  fois sans catalyseur.

→ Effet de proximité + orientation (spatiale)

→ Stabilisation de l'état de transition (complexe activé)

On le note souvent  $ES^\ddagger$  il est extrêmement fugace et pas isolable : femto-seconde

P.N 1999 - ZEWAHL  
femtochimie

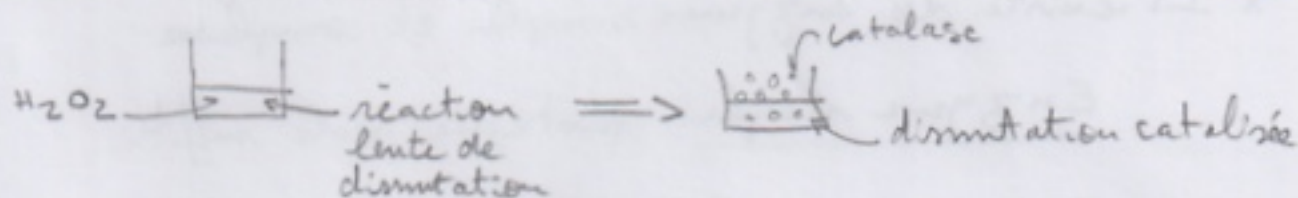
→ Catalyse A/R (pourcentage)


x Il existe 2 modèles généraux :

démonté —, lié renne = reconnaissance statique du substrat.

—, Ajustement induit = ajustement dynamique de l'enzyme orienté vers l'état de transition.  
(Koshland)

x Illustration : catalase (pomme de terre, levure) sur  $H_2O_2$



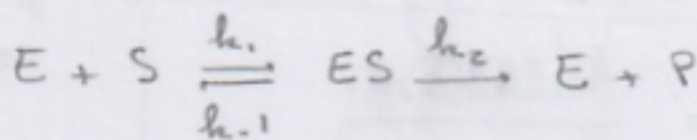
A ce jour mais possible de mesurer  le temps que met en

petit papier ou bille d'alginate à remonter en % de  $[H_2O_2]$

→ Loi de vitesse ?  
↳ avec levure

## II Modèle cinétique de MICHAELIS-MENTEN

Ciuit: 5



E = enzyme libre  
S = substrat.  
ES = enzyme/substrat  
P = produit.

En enzymologie: réactif = substrat

\* S:  $[S] \gg [E]$  alors  $[E]_0 = [ES]$

→ Toute l'enzyme est fixée sur du substrat.

Le Modèle de Michaelis-Menten est le modèle le plus simple  
Il peut être étudié de 2 manières différentes: ARQS ou loi des équilibres rapides

a) Dans le cadre de l'ARQS

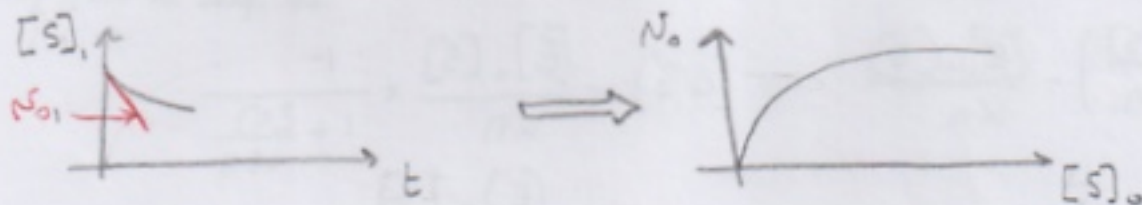
La formation de P vient de:  $ES \xrightarrow{k_2} E + P$  ( $k_2 = k_{cat}$ )

$$N_0 = \frac{d[P]}{dt} \Big|_{t=0} = k_2 [ES]$$

Il faut exprimer  $[ES]$  en fonction de  $[S]$  et de  $[E]_0$

↑ conditions constantes

On fixe  $[E]_0$  on fera varier  $[S]$



$$x [E]_0 = [ES] + [E] \Rightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$$

$$x \left. \begin{array}{l} ES \text{ est formé par } 1 \\ ES \text{ est consommé par } -1 \text{ et } 2 \end{array} \right\} \frac{d[ES]}{dt} = \overbrace{k_1[E][S]}^{\text{prod}} - \overbrace{k_{-1}[ES]}^{\text{conso}} - k_2[ES]$$

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

équation d'ordre 1 avec coefficient

$$\frac{1}{(k_{-1} + k_2)} \dot{[ES]} + [ES] = \frac{k_1[E][S]}{(k_{-1} + k_2)}$$

Attraction

Après un court régime transitoire :  $\frac{d[ES]}{dt} \approx 0$

$$0 = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} [E][S]$$

ce qui produit  $\frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} = \frac{1}{K_M}$   
ce qui consume  
Constante de Michaelis

Connaissant l'expression de  $K_M$  on cherche à éliminer  $[E]$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M} = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{K_M}$$

$[E]_0$  est connue par  $[E]$ .  
 $[S]$  est une variable mais expérimentalement  $[S] \gg [E]$   $[S]_0 \approx [S]$   
= beaucoup de substrat et peu d'enzyme

$$[ES] + \frac{[ES][S]}{K_M} = \frac{[E]_0[S]}{K_M}$$

$$[ES] \left( 1 + \frac{[S]}{K_M} \right) = \frac{[E]_0[S]}{K_M} \Rightarrow [ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M} \times \frac{1}{1 + \frac{[S]}{K_M}}$$

$$= \frac{[E]_0[S]}{K_M + \frac{[S]}{K_M} K_M}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

L'expression de  $[ES]$  en fonction de  $K_M$ ,  $[S]$  et  $[E]_0$  permet d'avoir une expression "facilement" calculable

Enfin on cherche toujours  $N_z = k_2[ES] = N_o$  de la réaction cinétique

$$N_o = \frac{[E]_o [S]}{K_n + [S]} k_2$$

avec  $V_{max} = k_2[E]_o$

$$N_o = \frac{V_{max} [S]}{K_n + [S]}$$

La vitesse est maximale quand  $[E]_o$  est maximale c'est à dire au max de concentration

On prend le cas où : si  $K_n \gg [S]$   $N_o \approx \frac{V_{max} [S]}{K_n}$

Alors on est à l'ordre 1 par rapport au substrat.

\* si  $K_n \ll [S]$   $N_o = V_{max}$

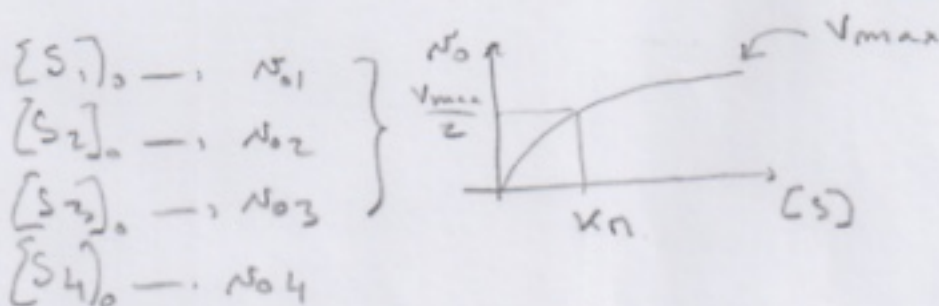
Alors ordre 0 il y a saturation

\*  $K_n = K_D$  si  $k_2 \ll k_{-1}$   $K_D = \frac{k_{-1}}{k_1}$

La loi de Michaelis est une loi de vitesse initiale :

$$\left. \begin{array}{l} \text{à } t=0 \quad [P]=0 \\ \quad \quad [S]=[S]_o \end{array} \right\} N_o = \left. \frac{d[P]}{dt} \right|_{t=0} \quad \text{et } N_o = k_2[ES]$$

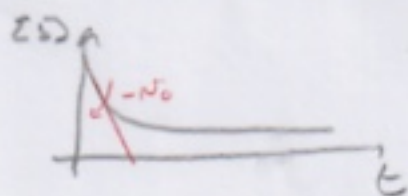
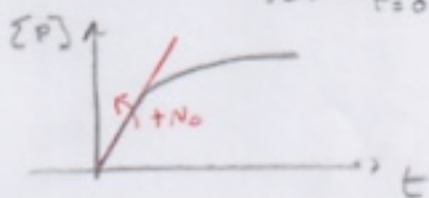
$[E]$  est fraîche et prête à réagir (non inhibé)



on prend différents  $[S]_o$  et on détermine  $N_o$  puis on trace  $N_o = f([S])$

Pour déterminer  $N_o$  :  $\left. \frac{d[P]}{dt} \right|_{t=0}$  ou  $N_o = - \left. \frac{d[S]}{dt} \right|_{t=0}$

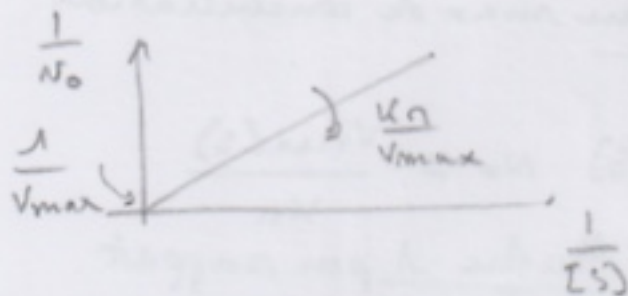
La pente dans les premiers instants



x Méthode Lineweaver-Burk (double inverse) Linéarisation:

$$N_0 = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]} \Rightarrow \frac{1}{N_0} = \frac{K_m}{V_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$

$$y = a x + b$$

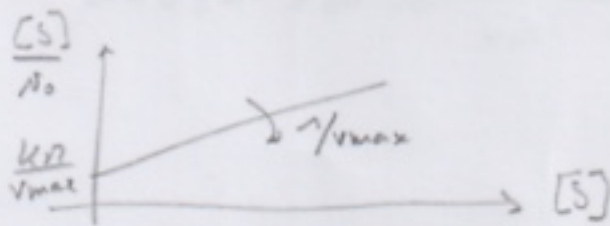


x Méthode Hanes-Woolf (préférée actuellement)

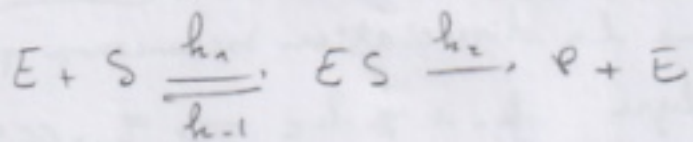
$$N_0 = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]} \Rightarrow \frac{[S]}{N_0} = \frac{1}{V_{max}} [S] + \frac{K_m}{V_{max}}$$

$$y = a x + b$$

Plus robuste en cas d'erreur sur la mesure de  $[S]$



b) Dans le cadre de l'approximation des équilibres rapides (voir page 6)



Au début  $[P] \approx 0$

Hypothèse |  $E + S \rightleftharpoons ES$  est très rapide ( $\otimes$  que  $ES \rightarrow P + E$ )  
 vrai si:  $k_2 \ll k_{-1}$

Alors à tout instant; si on met  $[P]$ ;  $[E]$ ,  $[S]$  et  $[ES]$  sont à l'équilibre:  
 on travail avec  $K_D = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1}}{k_1}$  (constante de dissociation de l'espèce  $[ES]$ )

$$\underline{\underline{K_D}}$$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_D}$$

De la même manière on déduit  $V_0 = \frac{V_{max}[S]}{K_D + [S]}$

Rappel  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$   
 $k_{-1}$  ← consommation (ES)  
 $k_2$  ← produit (ES)

A l'équilibre rapide |  $k_2 \ll k_{-1} \Rightarrow K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_D$   
 $k_2 \gg k_{-1}$

Equilibre rapide | implique une condition sur les constantes.  
 A R Q S | condition sur les concentrations ( $[S]$  excès)

Rappel sur les temps caractéristiques:

Process 1<sup>er</sup> ordre:  $A \xrightarrow{k_1} \dots \tau = \frac{1}{k_1}$   
 Process ordre 2:  $E + S \xrightarrow{k_1} \dots \tau = \frac{1}{k_1[S]}$  }  $\tau = \frac{\text{qte caractéristique}}{\text{vitesse}}$

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[E][S] \Rightarrow \left( \frac{1}{k_1[S]} \right) \dot{[E]} + [E] = 0$$



# CINETIQUE SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

## I Principe general

On remplace un atome qui est impliqué dans un mécanisme la substitution n'affecte quasiment pas la thermo mais modifie la cinétique.

H -> D ou T	}	Règle chimie Règle différente = vibration ≠
<sup>12</sup> C -> <sup>13</sup> C		
<sup>16</sup> O -> <sup>18</sup> O ...		

## II Origine quantique:

La vibration d'une liaison se fait à une fréquence  $\nu$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

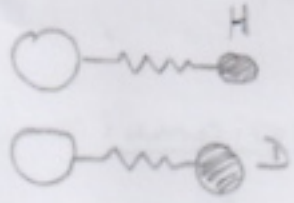
|  $\mu =$  masse réduite

$\mu_H < \mu_D$   
 $\nu_H > \nu_D$

$$\mu = \frac{m_A \times m_H}{m_A + m_H}$$

$\text{CH}_3 - \text{H}$   
 $\text{R} \quad \text{H}$

$\mu_H < \mu_D$  donc



La masse réduite est plus faible donc la fréquence de vibration est plus grande pour H que pour D

- Carer une liaison R-D demande plus d'énergie que R-H.  $\Rightarrow$  changement de la barrière cinétique.

- Energetiquement :  $E_m = (m + \frac{1}{2}) h \nu$  avec  $m = 0, 1, 2, \dots$   
 en quantique  
↑ énergie vibrationnelle quantifiée  
↑ niveau  
↑ fréquence.

Energie du point 0:  $E_0 = \frac{1}{2} h \nu$

Même à  $T=0$  la liaison vibre encore

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) h \nu \quad \rightarrow \quad P_n \text{ proportionnelle à } \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

À  $T=0$  toute la population est en  $n=0$

la population du niveau  $n$  suit une loi de Boltzmann

À  $T$  moyenne quelque niveau excité se peuplent.

À  $T$  haute de plus en plus de niveau haut ..

$T$  ne change pas les niveaux mais leur population

La liaison possède une fréquence propre  $\nu_0$  mais elle peut occuper plusieurs niveaux d'énergie c'est à dire

- même fréquence
- amplitude différente

En spectro IR

C-H	: 3000-3600 $\text{cm}^{-1}$	$\frac{\nu_{C-D}}{\nu_{C-H}} = \sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7$
C-D	: 2100-2600 $\text{cm}^{-1}$	

Rappel en IR on mesure  $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h \nu$   
la transition de vibration.

### III Definition de l'effet isotopique:

$$EIC = \frac{k_{\text{léger}}}{k_{\text{lourd}}}$$

Effet Isotopique Cinétique

$$\frac{k_H}{k_D} \in [0.7 - 1.2]$$

→ On compare les constantes de vitesse. EIC si la liaison isotopique est soumise dans

$\frac{k_H}{k_D} > 2 \Rightarrow$  Effet cinétique Isotopique Primaire

le mécanisme dans une étape cinétique déterminante.