

Cinétique formelle et mécanismes réactionnels

Application à la cinétique enzymatique :
à la découverte du modèle de Michaelis-Menten

Raphael Rullan

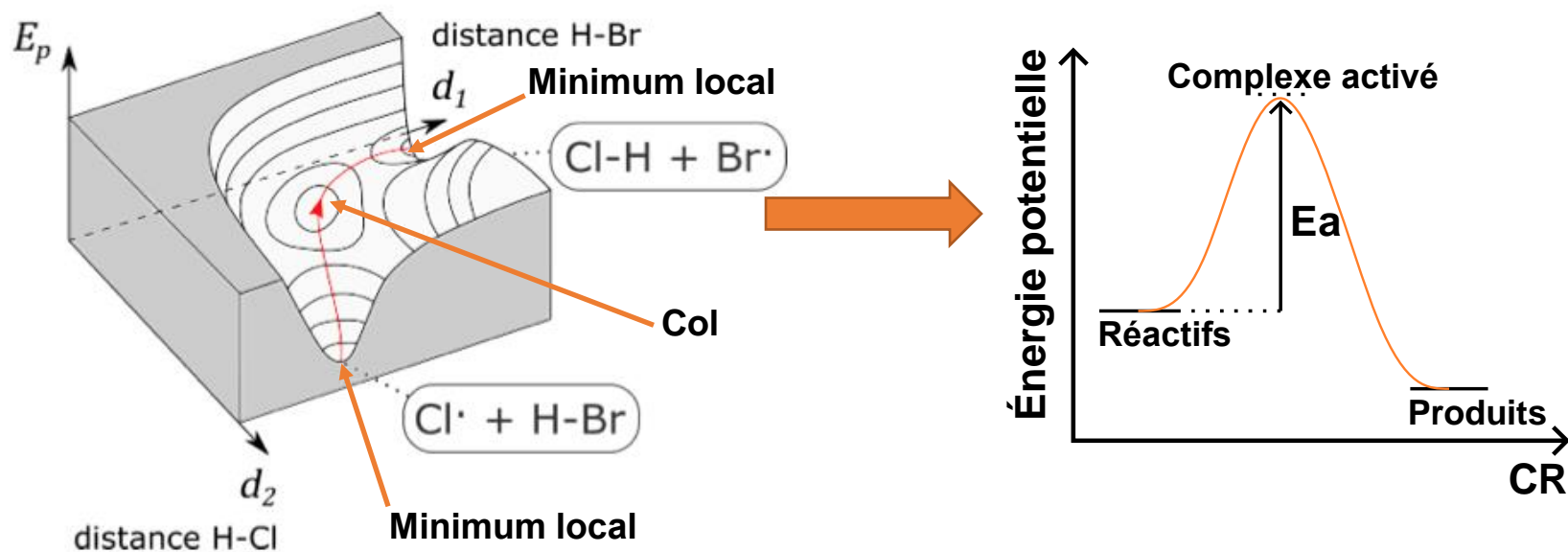
Mail : raphael.rullan@ens-lyon.fr

A vous de me dire:

Que connaissez vous en cinétique ?

Profil énergétique d'une réaction

Exemple : Comment décrire la réaction $\text{HBr} + \text{Cl}\cdot = \text{HCl} + \text{Br}\cdot$?



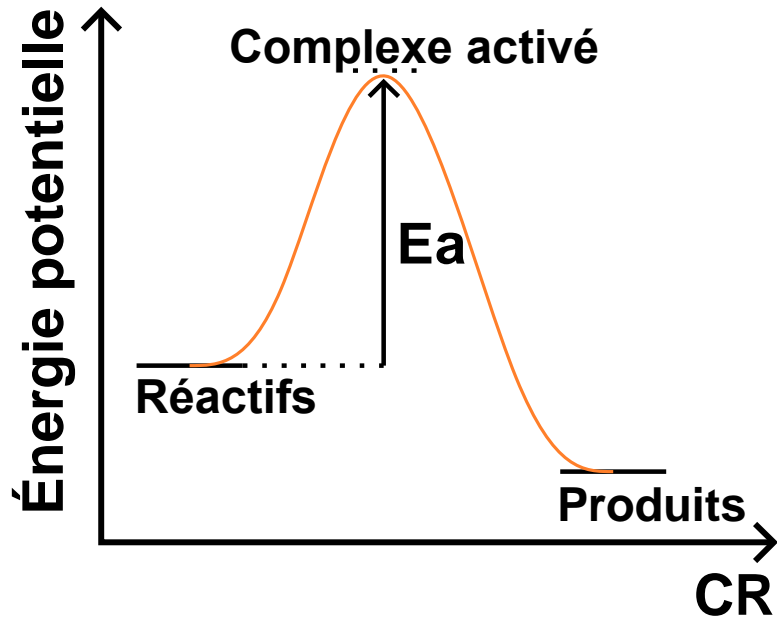
Hypersurface d'énergie potentielle

Profil réactionnel

➔ **Le chemin rouge correspond au chemin le moins énergétique.
La réaction chimique suit ce chemin là.**

Principe de microréversibilité : le chemin réactionnel suivi est le même dans le sens direct et dans le sens inverse et l'état de transition est le même pour ces deux actes élémentaires.

Profil énergétique d'une réaction



Définitions

État de transition : état de plus haute énergie sur le profil réactionnel.

Complexe activé : structure moléculaire associée à l'état de transition. Espèce de durée de vie très courte non isolable.

Quelques mots sur l'énergie d'activation

L'énergie d'activation E_a est l'énergie cinétique minimale que doivent avoir initialement les réactifs et/ou un IR et un réactif qui se rencontrent pour donner lieu à un **choc réactif** (il peut y en avoir plusieurs). C'est une grandeur **macroscopique** introduite par Arrhénius en 1889.

Loi semi empirique d'Arrhénius :
$$\frac{d \ln(k)}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

- k : constante de vitesse.
- R : constante des gaz parfaits.
- T : température.

A vous de jouer !

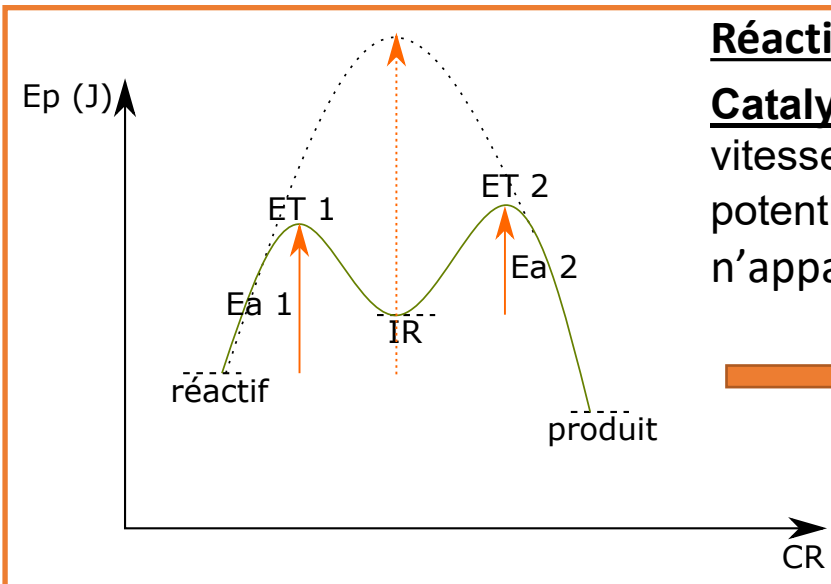
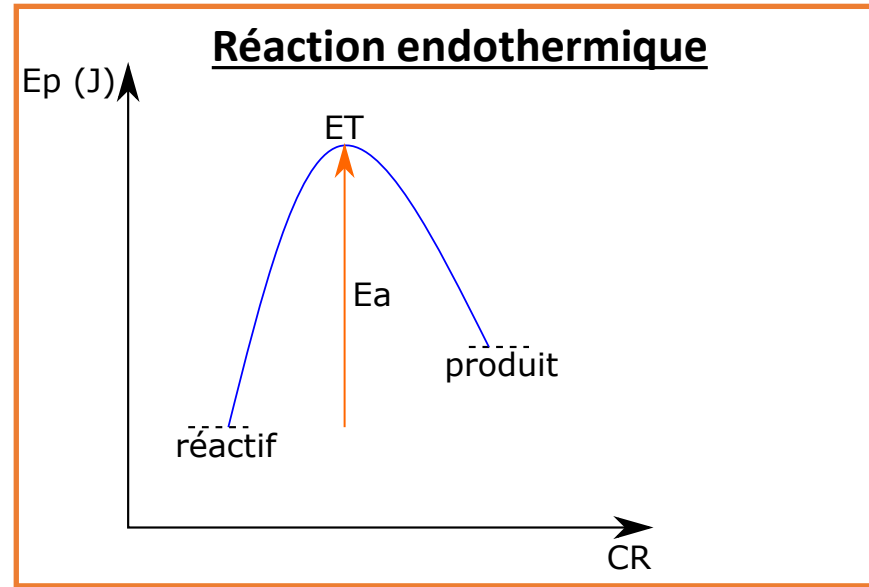
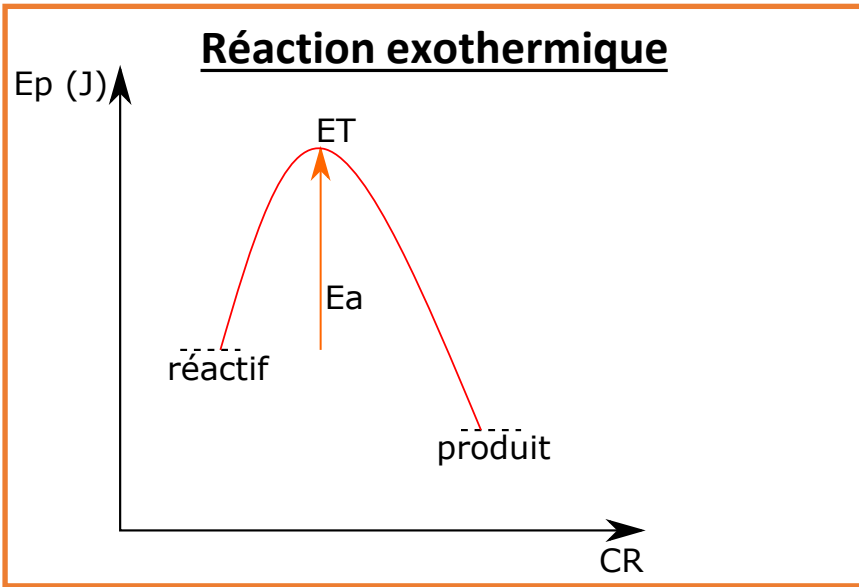
Faire les questions 1,2 et 3.



Si vous rencontrez des difficultés, **n'hésitez pas à m'appeler** :

- C'est normal, c'est un exercice difficile.
- Je suis là pour ça.

Les différents types de réaction



Réaction catalysée

Catalyseur : substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans changer les énergies potentielles des réactifs et des produits. Il n'apparaît pas dans le bilan réactionnel.

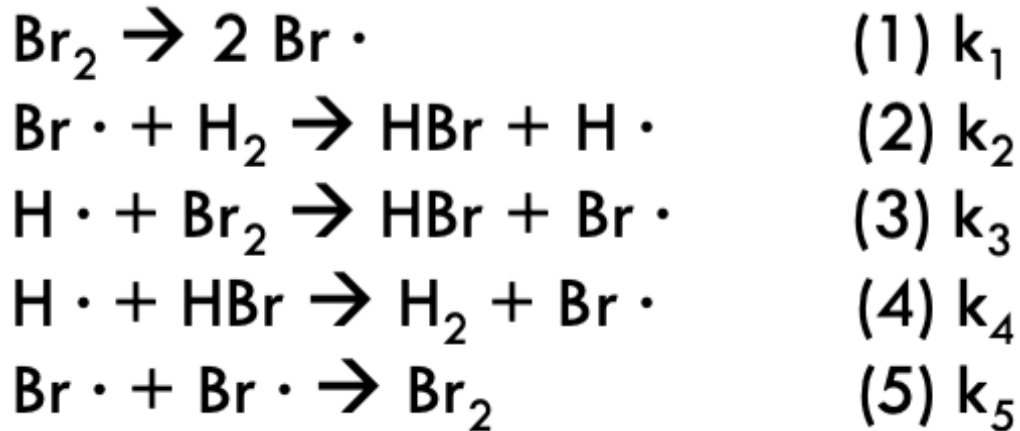


Il augmente la vitesse de réaction en faisant parcourir un **chemin réactionnel différent**, avec une **Ea plus faible**.

Comment déterminer la loi de vitesse d'une réaction composée ?

Soit la réaction : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$

Mécanisme réactionnel proposé :



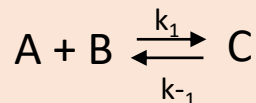
Les approximations

ECD : Si une étape est **bien plus lente** qu'une autre qui la précède, alors la **vitesse de la réaction est imposée par cette étape lente**. On peut négliger toutes les autres vitesses.

AEQS : Après un **temps d'induction** (court), si un **intermédiaire réactionnel** est formé lentement et rapidement consommé, on peut dire que sa **concentration reste constante** (il ne s'accumule pas).

Pré-équilibre rapide

Soit la réaction suivante :



Si l'équilibre est rapidement établi on a :

$$v_1 = v_{-1}$$

Soit :

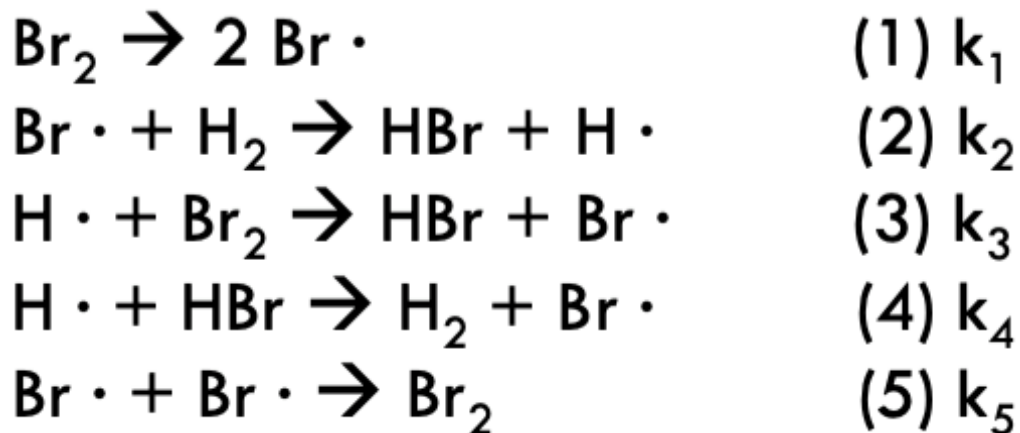
$$k_1[\text{A}][\text{B}] = k_{-1}[\text{C}]$$

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} = 0$$

Comment déterminer la loi de vitesse d'une réaction composée ?

Soit la réaction : $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$

Mécanisme réactionnel proposé :



Méthodologie

1. Choisir **l'espèce du bilan global qui apparaît le moins** dans le mécanisme (ou prendre celle indiquée).
2. Exprimer la vitesse v à partir du mécanisme (avec les vitesses de formation / disparition, sous forme de somme)
3. Appliquer une des approximations évoquées précédemment.
4. Simplifier l'expression de la vitesse.

A vous de jouer !

Faire les questions 4-8 et 13.

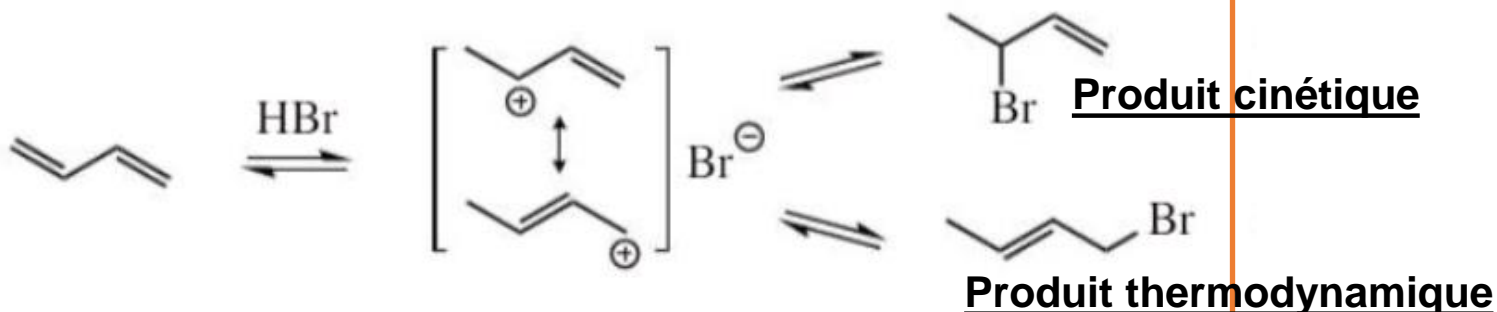


Si vous rencontrez des difficultés, **n'hésitez pas à m'appeler** :

- C'est normal, c'est un exercice difficile.
- Je suis là pour ça.

Contrôle thermodynamique vs contrôle cinétique : quesaco ?

Une réaction, deux produits ?

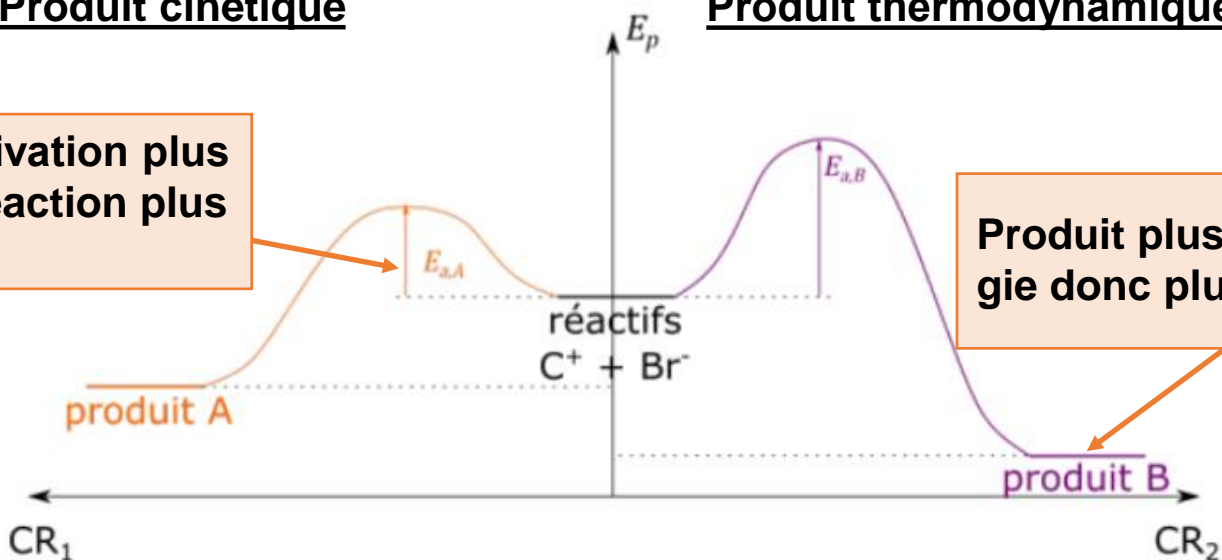


Produit cinétique

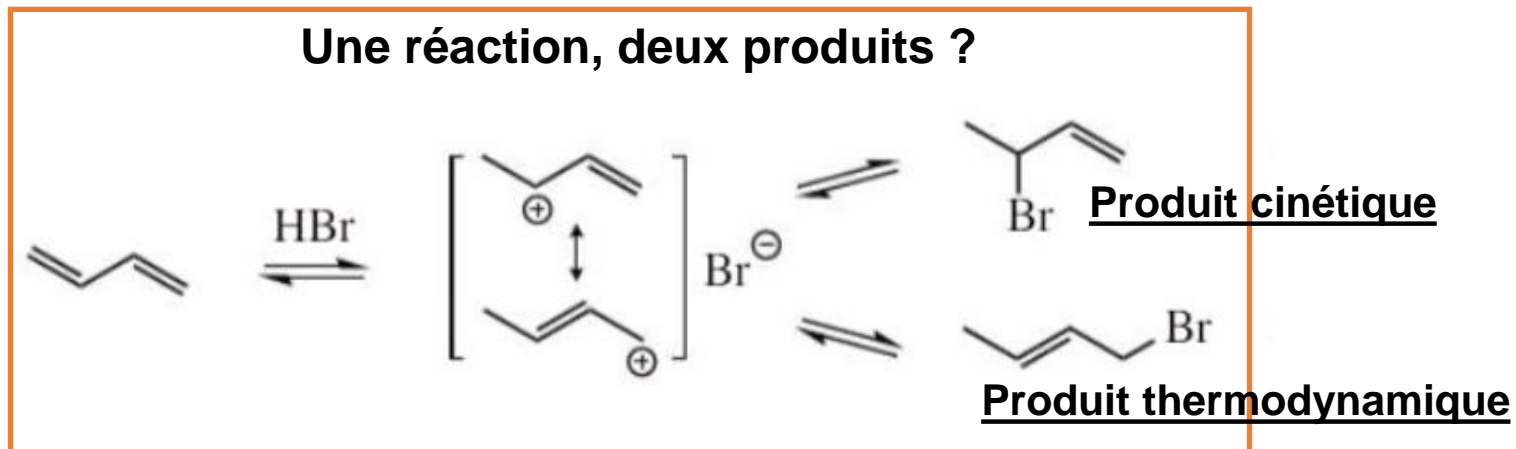
Produit thermodynamique

Énergie d'activation plus faible donc réaction plus rapide.

Produit plus bas en énergie donc plus stable.



Contrôle thermodynamique vs contrôle cinétique : quesaco ?



Conditions de contrôle cinétique

- Temps t court.
- Température T basse.



Produit cinétique

Conditions de contrôle thermodynamique

- Temps t long.
- Température T haute.



Produit thermodynamique

Merci de votre écoute !



Si vous avez des questions **n'hésitez pas à m'écrire** :

- Mon mail : raphael.rullan@ens-lyon.fr
- Je suis là pour ça.

Bon courage !