

# Chapitre TRF 03

## Modélisation cinétique d'une transformation

### Sommaire

---

- I. Cinétique d'un acte élémentaire**
  - II. Modélisation cinétique d'un équilibre**
  - III. Modélisation par un mécanisme réactionnel**
    - III.1. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante
    - III.2. Approximation de l'état quasi-stationnaire
    - III.3. Pré-équilibre rapide
  - IV. Contrôles**
    - IV.1. Contrôle cinétique
    - IV.2. Contrôle thermodynamique
    - IV.3. Choix du contrôle
  - V. Catalyse**
    - V.1. Concepts généraux
    - V.2. Catalyse enzymatique
    - V.3. Modèle de Michaelis-Menten
-

## I. Cinétique d'un acte élémentaire

Dans le chapitre ORG 02 nous avons écrit le mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire  $S_N1$  en deux étapes, nommées actes élémentaires. Ces deux étapes décrivent la transformation de la matière à l'échelle microscopique.

Les concepts de la cinétique, notamment la notion d'ordre, peuvent être mis en oeuvre sur chacun de ces actes élémentaires. La vitesse d'un acte élémentaire s'écrit comme le produit d'une constante de vitesse associée à cet acte par les concentrations des réactifs à une certaine puissance, comme pour une équation-bilan.

La particularité essentielle d'un acte élémentaire est que les valeurs des ordres partiels sont connus : il s'agit de la valeur absolue de chacun des coefficients stœchiométriques. Cette propriété est appelée loi de Van't Hoff.

### ♥ A retenir

Un mécanisme réactionnel est une succession d'actes élémentaires, qui décrivent la transformation à l'échelle microscopique. Chacun suit la loi de Van't Hoff, c'est-à-dire que les ordres partiels sont les valeurs absolues des coefficients stœchiométriques.

### ⚠ Attention !

| Cette loi n'est applicable que pour les actes élémentaires !

**Application 1** Appliquer la loi de Van't Hoff sur un exemple de  $S_N2$ .

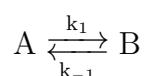
**Application 2** Appliquer la loi de Van't Hoff sur un exemple de  $S_N1$ .

## II. Modélisation cinétique d'un équilibre

Dans le chapitre TRF 02 nous avons modélisé la cinétique d'une transformation totale, pour laquelle le chemin inverse n'était pas envisagé. Cinétiquement, dans le cas d'un unique réactif, cela correspond à  $A \xrightarrow{k} B$ .

**Application 3** Quel est dans ce cas le lien entre vitesse volumique de réaction et dérivée temporelle de la concentration  $[A]$  ?

Pour pouvoir modéliser un équilibre, c'est-à-dire un système dans lequel réactifs et produits coexistent en quantités significatives à l'état final, il est indispensable de prendre en compte la transformation inverse  $B \longrightarrow A$ . Le modèle cinétique est donc :



La concentration  $[A]$  varie donc à cause de deux phénomènes :

- la réaction de constante de vitesse  $k_1$  consomme A ;
- la réaction de constante de vitesse  $k_{-1}$  forme A.

En notant  $v_1$  la vitesse de la réaction directe et  $v_{-1}$  la vitesse de la réaction inverse, il est donc possible d'écrire :

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(1)} + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(-1)} \\ &= -v_1 + v_{-1}\end{aligned}$$

$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{(1)}$  signifie "dérivée temporelle de la concentration [A] associée à la réaction (1)". Les réactions (1) et (-1) étant des actes élémentaires il est possible d'appliquer la loi de Van't Hoff :

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1[A] \\ v_{-1} &= k_{-1}[B]\end{aligned}$$

Alors :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la concentration [A] atteint une valeur constante donc  $\frac{d[A]}{dt} = 0$ , soit  $v_1 = v_{-1}$ .

### ♥ A retenir

L'équilibre chimique est un équilibre dynamique : la vitesse de la réaction directe et la vitesse de la réaction inverse sont égales, et non nulles.

Une relation peut alors être établie entre constante d'équilibre  $K^\circ$  et constantes de vitesses pour un équilibre en solution :

$$K^\circ = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

**Application 4** Refaire les raisonnements précédents sur le composé B.

## III. Modélisation par un mécanisme réactionnel

### III.1. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Soit le mécanisme réactionnel suivant :



La vitesse de chaque étape élémentaire peut s'exprimer à l'aide de la loi de Van't Hoff.

**Application 5** Le faire :-).

Le système d'équations différentielles qui décrit alors la transformation est :

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= +k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= +k_2[B]\end{aligned}$$

Ce système d'équations peut être résolu analytiquement, ou numériquement. Les QR codes suivants montrent deux stratégies de résolution numérique à l'aide de Python.

**Remarque**

La résolution analytique était effectuée dans les programmes précédents, car accessible au niveau PCSI. Le programme actuel privilégié néanmoins la résolution numérique.



Les résultats pour différentes valeurs relatives de  $k_1$  et  $k_2$  sont montrées en annexe en dernières pages.

Lorsque  $k_1 = k_2$  (colonne de gauche de la première page), B est progressivement formé par consommation de A, mais aussi consommé par la deuxième étape qui se déroule simultanément. La concentration [B] passe par un maximum vers 1 min, à partir duquel la vitesse de l'étape 2 diminue progressivement.

Lorsque  $k_1 \ll k_2$  ( $k_2 = 50k_1$ , colonne de droite de la première page), la concentration [B] n'augmente presque pas : B est consommé quasi-simultanément à sa formation. La vitesse de la deuxième étape est donc conditionnée par celle de la première (il n'y a pas de réservoir de B, contrairement au cas précédent),  $v_2 = v_1$ . Le système se comporte comme si le mécanisme était de la forme  $A \xrightarrow{k} C$ .

Lorsque l'écart est plus faible ( $k_2 = 5k_1$ , colonne de gauche de la deuxième page), il faut attendre une certaine durée (ici environ 2 minutes) avant d'avoir  $v_2 = v_1$  et [B] très faible.

Lorsque  $k_1 \gg k_2$  ( $k_1 = 20k_2$ , colonne de droite de la deuxième page), l'étape  $A \longrightarrow B$  s'effectue quasiment intégralement avant que l'étape  $B \longrightarrow C$  commence. La vitesse globale de la réaction, définie comme la vitesse de formation du produit, est donc égale à la vitesse de la deuxième étape.

**♥ A retenir**

Lorsqu'une étape possède une constante de vitesse très faible comparativement aux autres, elle impose sa vitesse à l'ensemble de la réaction. La vitesse de réaction, définie comme la vitesse de formation du produit, est alors égale à la vitesse de cette étape. C'est l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD).

**III.2. Approximation de l'état quasi-stationnaire**

Dans le paragraphe précédent, lorsque la constante de vitesse  $k_1$  était très petite devant  $k_2$ , l'intermédiaire B ne s'accumulait pas dans le milieu : formé, il réagit aussitôt. Sa concentration reste donc très faible, et approximativement constante :  $\frac{[B]}{dt} = 0$ .

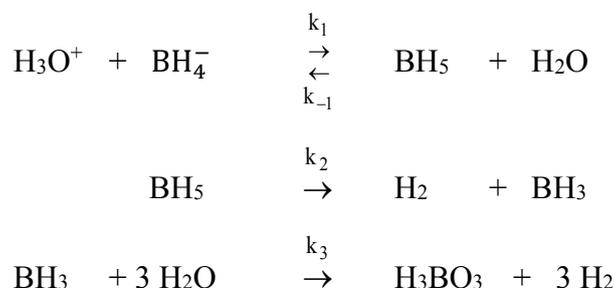
### ♥ A retenir

Lorsqu'un intermédiaire réactionnel est formé difficilement (constante de vitesse faible) et consommé facilement (constante de vitesse élevée), la dérivée temporelle de sa concentration peut être considérée comme nulle. C'est l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS).

**Application 6** Quelle relation entre  $v_1$  et  $v_2$  l'AEQS implique-t-elle pour le système modèle  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  ?

L'AEQS est utile pour des mécanismes réactionnels comportant plusieurs étapes et faisant intervenir plusieurs intermédiaires réactionnels, afin de pouvoir simplifier les expressions. L'objectif final de l'étude cinétique d'un mécanisme réactionnel est d'obtenir une expression de la vitesse de réaction ne faisant intervenir que les concentrations de réactifs, afin de pouvoir la comparer à une expression expérimentale.

Soit le mécanisme réactionnel suivant, issu de CCINP PC 2020.



L'énoncé précise "La contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans les constantes  $k_{-1}$  et  $k_3$ ."  
 Consigne : "Établir la loi de vitesse d'apparition de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à  $\text{BH}_5$  et  $\text{BH}_3$ . Commenter."

AEQS appliquée à  $\text{BH}_5$  et  $\text{BH}_3$  :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{BH}_5]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 \\
 \frac{d[\text{BH}_3]}{dt} &= v_2 - v_3 = 0
 \end{aligned}$$

Vitesse d'apparition de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  :

$$\frac{d[\text{H}_3\text{BO}_3]}{dt} = v_3 = v_2 = k_2[\text{BH}_5]$$

Or d'après l'application de l'AEQS à  $\text{BH}_5$  :

$$k_1[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-] - k_{-1}[\text{BH}_5] - k_2[\text{BH}_5] = 0$$

donc :

$$[\text{BH}_5] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-]$$

ainsi :

$$\frac{d[\text{H}_3\text{BO}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-]$$

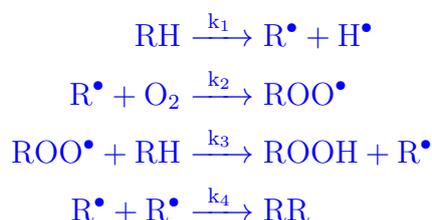
D'après ce mécanisme réactionnel la réaction admet un ordre partiel égal à 1 vis-à-vis de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et un ordre partiel égal à 1 vis-à-vis de  $\text{BH}_4^-$ , soit un ordre global égal à 2. La constante de vitesse  $k$  a pour expression  $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$ .

### ♥ A retenir

L'application de l'AEQS permet d'obtenir des relations entre vitesses d'actes élémentaires, et d'exprimer les concentrations des intermédiaires réactionnels. Cette approximation est valable lorsque l'intermédiaire réactionnel est formé difficilement et consommé facilement.

#### Application 7 Issue de Agro-Véto 2018

Dans le cadre de l'étude de l'oxydation des acides gras insaturés constituant la membrane de cellules, le mécanisme réactionnel suivant a été proposé :



$\text{H}^\bullet$  est une espèce consommée lors d'étapes non étudiées dans ce problème.

On s'intéresse à la vitesse  $v$  de formation des molécules d'hydroperoxydes ROOH.

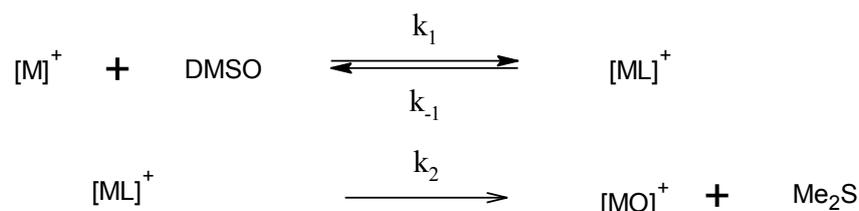
1. Comment peut-on qualifier les espèces  $\text{R}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{ROO}^\bullet$  dans le schéma mécanistique précédent ?
2. A l'aide d'approximations judicieuses, justifier l'expression suivante :

$$[\text{R}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{RH}]$$

3. Exprimer la vitesse  $v$  en fonction de  $[\text{RH}]$ ,  $[\text{O}_2]$  et des différentes constantes de vitesse.

### III.3. Pré-équilibre rapide

Une dernière situation courante dans les mécanismes réactionnels est celle dite du pré-équilibre rapide, comme sur l'exemple suivant issu de ENS BCPST 2019.



L'énoncé précise que la première étape est un pré-équilibre rapide, atteint à chaque instant de la réaction (sa constante sera notée  $K^\circ$ ).

Les espèces étant supposées en solution, la constante d'équilibre peut s'exprimer à l'aide des concentrations :

$$K^\circ = \frac{[[\text{ML}]^+]C^\circ}{[[\text{M}]^+][\text{DMSO}]}$$

La vitesse de réaction est la vitesse de formation du produit  $[\text{MO}]^+$  :

$$v = \frac{d[[\text{MO}]^+]}{dt} = v_2 = k_2[[\text{ML}]^+] = k_2 \frac{K^\circ}{C^\circ} [[\text{M}]^+][\text{DMSO}]$$

La réaction admet donc un ordre partiel égal à un vis-à-vis de chacun des réactifs, et la constante de vitesse  $k$  s'exprime par la relation  $k_2 \frac{K^\circ}{C^\circ}$ .

### A retenir

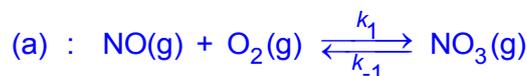
L'existence d'un pré-équilibre rapide permet d'obtenir une relation entre concentrations, utile pour simplifier la loi de vitesse.

#### Application 8 Issue de G2E 2012

On considère la réaction d'équation :  $2 \text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{NO}_{2(\text{g})}$ . La loi de vitesse suivante peut être établie expérimentalement :

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Le mécanisme suivant a été proposé pour cette réaction.

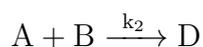
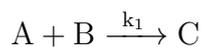


L'étape (a) est un pré-équilibre rapidement établi. Montrer que la loi de vitesse expérimentale est bien vérifiée. On explicitera  $k$  en fonction des différentes constantes de vitesse.

## IV. Contrôles

### IV.1. Contrôle cinétique

Soit le modèle cinétique suivant :



Les deux réactions sont alors dites compétitives.

### Attention !

Il ne s'agit pas d'un mécanisme réactionnel à deux étapes !

En supposant chacune des réactions élémentaire :

$$v_1 = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]$$

$$v_2 = \frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

On en déduit  $\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_2}{k_1} \frac{d[C]}{dt}$ , soit  $[D] = \frac{k_2}{k_1}[C] + \text{constante}$ . Les concentrations initiales de C et D étant généralement nulles la constante d'intégration l'est également. Alors :

$$\frac{[D]}{[C]} = \frac{k_2}{k_1}$$

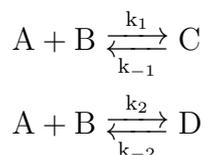
Les proportions des produits à n'importe quel instant sont fournies par le rapport des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  : le produit majoritairement est celui formé avec la constante de vitesse la plus élevée, donc le plus rapidement dans les conditions réactionnelles. La situation est alors qualifiée de contrôle cinétique.

### ♥ A retenir

Dans le cadre du contrôle cinétique, les proportions des produits sont liées aux vitesses de réaction : le produit majoritaire est celui formé le plus rapidement.

## IV.2. Contrôle thermodynamique

Soit maintenant le modèle cinétique suivant :



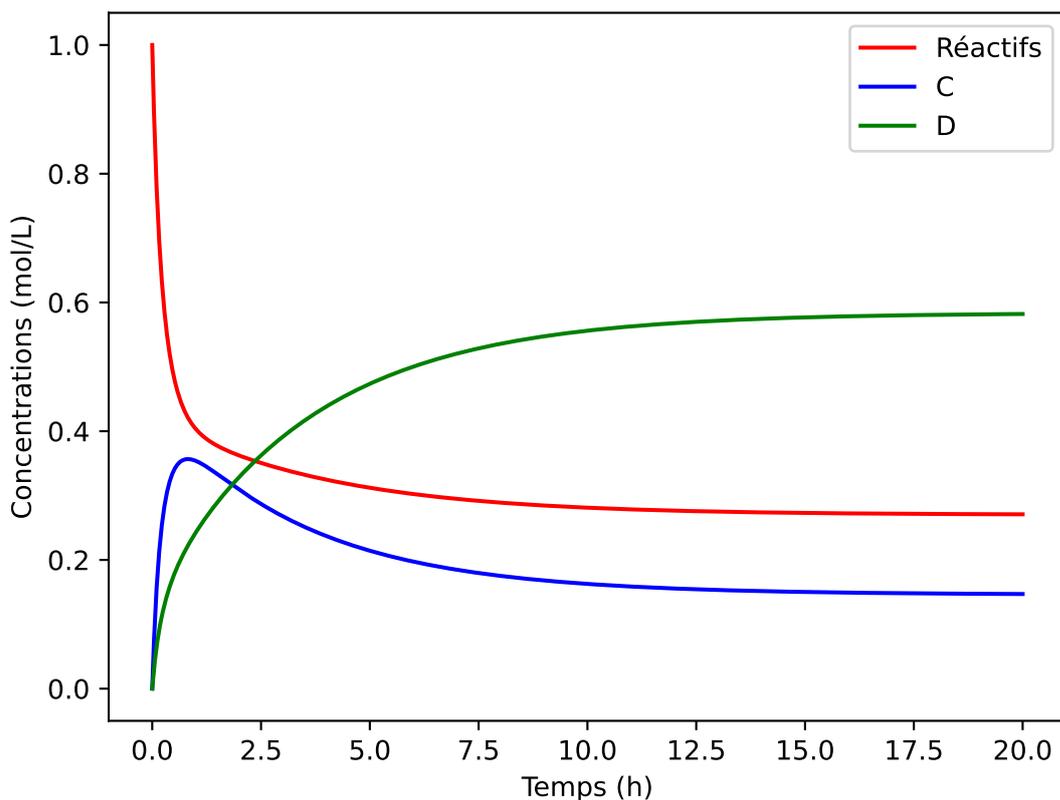
En supposant que les réactions suivent la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d[C]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = v_2 - v_{-2} = k_2[A][B] - k_{-2}[D]$$

Une résolution numérique avec la méthode d'Euler est possible, un exemple est accessible avec le QR code suivante, et fournit le graphique suivant (les concentrations des deux réactifs A et B sont identiques).





Pour les temps courts, C est majoritaire car formé le plus rapidement. Après cette première, une partie du produit C devient les réactifs A + B, dont une partie réagit alors pour former D, qui devient majoritaire. Le système explore donc progressivement toutes les possibilités de concentrations, jusqu'à former préférentiellement le produit le plus stable. C'est le contrôle thermodynamique.

### ♥ A retenir

Dans le cadre du contrôle thermodynamique, les proportions des produits sont liées à leur stabilité : le produit majoritaire est le plus stable.

#### Application 9 *e3a-Polytech PC 2022*

La réaction du composé **4** en présence du réactif **B**, génère par une réaction régiosélective et stéréosélective un mélange de seulement deux stéréoisomères **5** et **6**, l'isomère **5** étant majoritaire.

Le mélange brut de **5** et **6** est mis en réaction en conditions d'épimérisation (conditions permettant l'inversion de configuration d'un centre stéréogène). Les proportions des deux aldéhydes **5** et **6** sont alors inversées pour atteindre à l'équilibre les proportions respectives de 17 % et 83 %.

Expliquer en quoi cette expérience permet de confirmer que la transformation de **4** en mélange de **5** et **6** est sous contrôle cinétique.

### IV.3. Choix du contrôle

La figure du paragraphe précédent montre que dans un premier temps le produit majoritaire est celui se forme le plus rapidement, puis la possibilité d'effectuer la réaction inverse entraîne

progressivement le changement de composition en faveur du produit le plus stable.

Un opérateur qui souhaite effectuer du contrôle cinétique a donc intérêt à travailler sur des temps courts, avant que l'équilibre puisse s'établir, ou à basse température afin de ralentir toutes les réactions, y compris inverses. *A contrario* le contrôle thermodynamique est favorisé par les températures élevées, ce qui permet de franchir plus facilement toutes les barrières d'activation.

### Remarque

*Imaginez que vous devez chercher le point le plus bas dans un massif montagneux. Soit franchir chaque col est difficile et vous allez dans un premier temps trouver seulement un minimum local, soit franchir tous les cols est facile et vous allez rapidement trouver le minimum global.*

### A retenir

Les températures basses et les durées de réaction courtes favorisent le contrôle cinétique, les températures élevées et les durées longues le contrôle thermodynamique.

**Application 10** Etablir un parallèle avec une situation étudiée dans ORG 02.

### A retenir

La chimie organique est le plus souvent sous contrôle cinétique (concepts d'électrophilie et de nucléophilie), la chimie des solutions aqueuses sous contrôle thermodynamique (raisonnement sur les constantes d'équilibre,  $K_a$ , ...).

## V. Catalyse

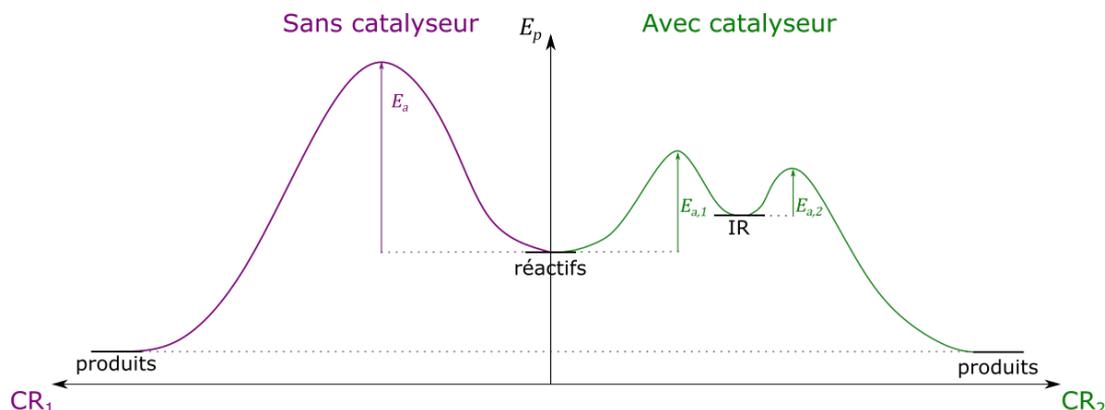
### V.1. Concepts généraux

Certaines réactions sont lentes dans les conditions opératoires usuelles. Une forte augmentation de température n'est pas toujours envisageable, du fait de la possibilité de réactions parasites par exemple.

L'idée est alors d'ouvrir une nouvelle voie mécanistique, qui conduira à une énergie d'activation plus faible. L'étape cinétiquement déterminante sera régulièrement la première dans un mécanisme réactionnel en chimie organique. L'objectif sera donc de modifier la nature de cette étape pour la rendre plus facile. Un moyen courant sera d'effectuer une réaction acido-basique préalable à la réaction organique proprement dite.

Dans ce but, un acide (par exemple) sera ajouté dans le milieu réactionnel. Il sera consommé dans la première étape, et souvent régénéré dans une étape ultérieure. Il est alors appelé catalyseur.

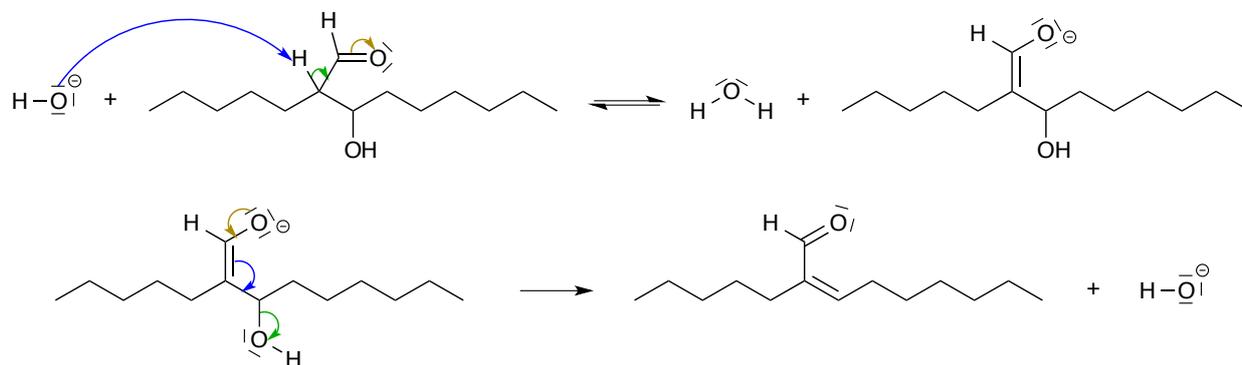
Le rôle d'un catalyseur est donc de modifier le chemin réactionnel afin de diminuer l'énergie d'activation de l'étape limitante. Sur la figure suivante<sup>1</sup> l'énergie  $E_{a,1}$  est plus faible que celle de la réaction non catalysée  $E_a$ , la voie avec catalyseur sera donc privilégiée.



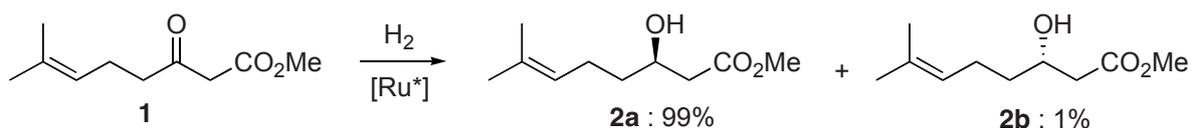
### ♥ A retenir

Un catalyseur est une espèce introduite dans le milieu, qui modifie le chemin réactionnel, sans apparaître dans l'équation de réaction. Il sert généralement à accélérer la réaction.

**Application 11** Identifier l'espèce qui joue le rôle de catalyseur dans ce mécanisme.



Les catalyseurs peuvent aussi être utilisés pour influencer la sélectivité d'une transformation, par exemple favoriser la synthèse d'un stéréoisomère de configuration par rapport à un autre. Dans l'exemple suivant, issu de CCINP PC 2011, un catalyseur à base de ruthénium, noté  $[Ru^*]$  et dont la structure n'est pas étudiée, favorise la formation de l'énantiomère **2a** par rapport au **2b**. La réaction est rendue énantiosélective par l'utilisation du catalyseur.



### ♥ A retenir

Un catalyseur peut être utilisé pour modifier les propriétés de sélectivité d'une réaction.

1. Manon Leconte <http://perso.ens-lyon.fr/manon.leconte/pedago/cinetique.php>

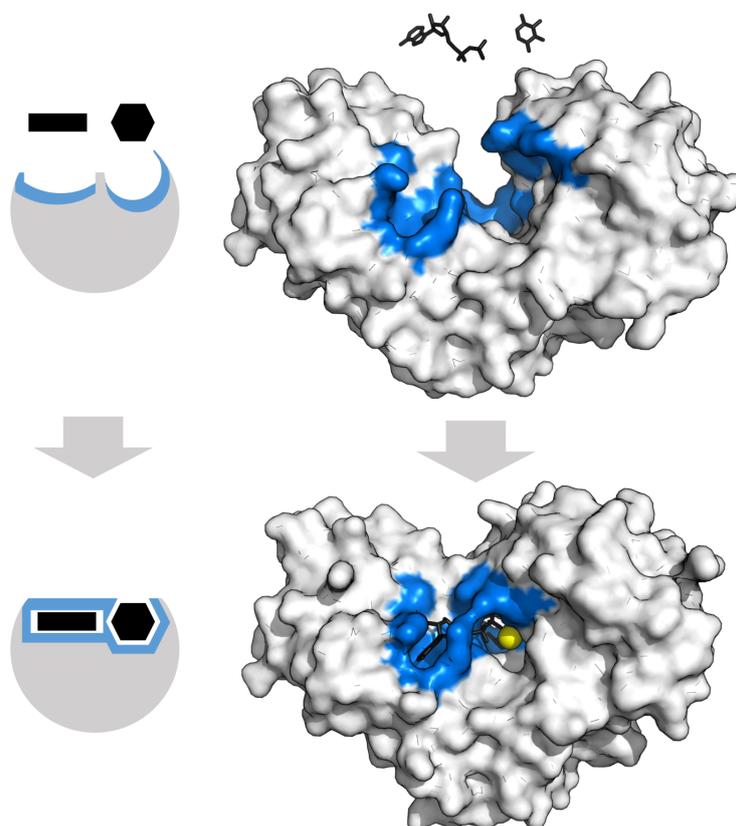
## V.2. Catalyse enzymatique

Le monde du vivant utilise aussi des catalyseurs, de manière bien plus avancée que le chimiste. Les enzymes sont des protéines, c'est-à-dire des molécules de grandes tailles construites à l'aide de molécules plus petites appelées acides aminés.

La propriété catalytique d'une enzyme est profondément liée à sa géométrie dans l'espace, elle-même due aux interactions, notamment liaisons hydrogène, entre les différentes parties de la molécule.

En effet les enzymes sont des catalyseurs hautement sélectifs grâce à la complémentarité spatiale entre le site actif de l'enzyme et le substrat qui vient interagir, conduisant à la formation d'une structure appelée complexe enzyme-substrat.

La figure suivante<sup>2</sup> montre le principe d'interaction enzyme-substrat sur un exemple. La structure fine de l'enzyme n'est pas détaillée. La zone colorisée est l'ensemble des sites qui vont interagir avec le substrat.



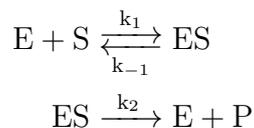
### ♥ A retenir

Les enzymes sont des molécules de grande taille dont la géométrie permet une interaction spécifique avec des molécules organiques, modifiant leur réactivité, ce qui confère aux enzymes une activité catalytique hautement sélective.

2. By Thomas Shafee - Own work, CC BY 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=45801557>

### V.3. Modèle de Michaelis-Menten

Le modèle cinétique le plus courant pour la catalyse enzymatique est celui dit de Michaelis-Menten<sup>3</sup> :



E est l'enzyme, S le substrat, ES le complexe enzyme-substrat et P le produit. Dans la résolution usuelle il est considéré que l'AEQS peut être appliquée au complexe enzyme-substrat ES :

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] = 0$$

soit :

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

La vitesse de réaction  $v$  est définie comme étant la vitesse de formation du produit P :

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = v_2 = k_2[\text{ES}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{E}][\text{S}]$$

L'usage en cinétique enzymatique est d'exprimer la vitesse en fonction de la concentration totale en enzyme  $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$  plutôt que la concentration en enzyme "libre"  $[\text{E}]$  :

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] = [\text{E}] + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{E}][\text{S}] = [\text{E}] \left( 1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{S}] \right)$$

Alors :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \times \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{S}]} \times [\text{S}] = k_2 [\text{E}]_0 \frac{[\text{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\text{S}]}$$

La constante  $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  est souvent notée  $K_M$ . La valeur  $k_2 [\text{E}]_0$  est notée  $v_{\max}$ , elle représente la limite de la vitesse quand la concentration en substrat est très élevée. Le tracé de  $\frac{1}{v}$  en fonction de  $\frac{1}{[\text{S}]}$  permet d'obtenir expérimentalement les valeurs des paramètres  $K_M$  et  $v_{\max}$ .

**Application 12** Donner l'expression de la concentration  $[\text{ES}]$  obtenue en utilisant l'hypothèse du pré-équilibre rapide plutôt que l'AEQS.

## Corrections

**Application 1** Pour une réaction de la forme  $\text{RX} + \text{Nu} = \text{produits}$  (en notant RX l'halogénoalcane et Nu le nucléophile) :  $v = k[\text{RX}][\text{Nu}]$ . On retrouve l'ordre global 2 qui caractérise la réaction.

**Application 2** Pour une réaction de la forme  $\text{RX} + \text{Nu} = \text{produits}$  (en notant RX l'halogénoalcane et Nu le nucléophile) :  $v_1 = k_1[\text{RX}]$  et  $v_2 = k_2[\text{R}^+][\text{Nu}]$  ( $v_1$  est la vitesse de la première étape,  $v_2$  celle de la deuxième,  $\text{R}^+$  est le carbocation intermédiaire).

**Application 3**  $v = -\frac{d[\text{A}]}{dt}$

3. Leonor Michaelis 1875-1949 Allemand, Maud Menten 1879-1960 Canadienne

**Application 4**  $\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{(1)} - \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{(-1)} = v_1 - v_{-1} = k_1[A] - k_{-1}[B]$

**Application 5**  $v_1 = k_1[A]; v_2 = k_2[B]$

**Application 6**  $\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = 0$  donc  $v_1 = v_2$ .

**Application 7**

1.  $R^\bullet$ ,  $H^\bullet$  et  $ROO^\bullet$  sont des intermédiaires réactionnels.
2. Par application de l'AEQS aux intermédiaires réactionnels précédents (pas  $H^\bullet$  car il intervient dans d'autres actes) :

$$\begin{aligned}\frac{d[R^\bullet]}{dt} &= v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0 \\ \frac{d[ROO^\bullet]}{dt} &= v_2 - v_3 = 0\end{aligned}$$

Soit  $v_1 = 2v_4$ , donc :

$$k_1[RH] - 2k_4[R^\bullet]^2 = 0$$

Ainsi :

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[RH]$$

3. Alors :

$$v = \frac{d[ROOH]}{dt} = v_3 = v_2 = k_2[R^\bullet][O_2] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[RH][O_2] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[RH]^{\frac{1}{2}}[O_2]$$

**Application 8**

Pré-équilibre rapide :  $v_1 = v_{-1}$  soit  $k_1[NO][O_2] = k_{-1}[NO_3]$

Vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = v_2 = k_2[NO_3][NO] = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[NO]^2[O_2]$$

La loi expérimentale est vérifiée, avec  $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$ .

**Application 9** Les proportions de produits sont modifiées lorsque le mélange final est placé dans des conditions qui permettent d'atteindre l'état d'équilibre. Ce qui signifie que cet état n'était pas atteint auparavant, donc que la transformation était sous contrôle cinétique.

**Application 10** Les réactions d'élimination paraissent sous contrôle thermodynamique car le raisonnement s'effectue sur la stabilité des produits (règle de Zaitsev). Elles sont en outre favorisées par rapport aux substitutions nucléophiles en augmentant la température.

**Application 11** L'ion  $HO^-$  intervient dans le mécanisme réactionnel sans apparaître dans l'équation de réaction, il joue le rôle de catalyseur.

**Application 12**  $[ES] = K[E][S]$  avec  $K$  la constante thermodynamique du pré-équilibre.

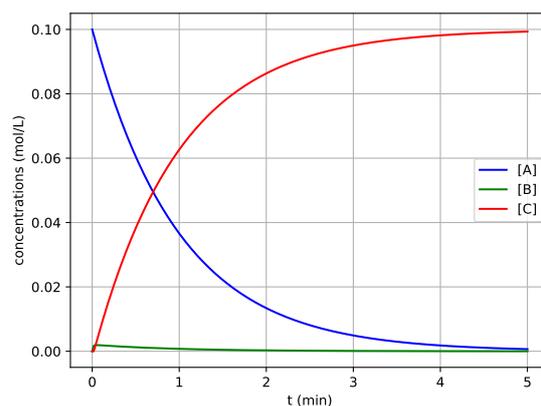
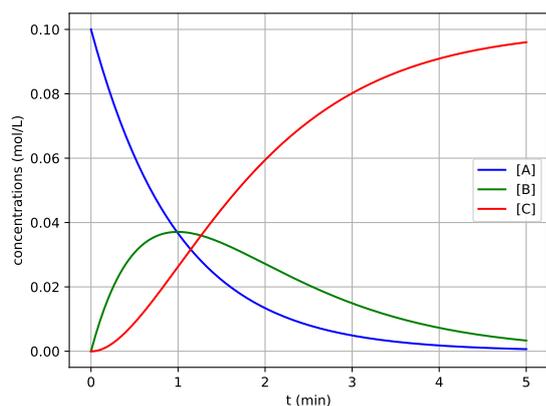
## Annexe : Courbes issues de simulation Python

Modèle étudié :  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ,  $v_1 = k_1[A]$ ;  $v_2 = k_2[B]$ .

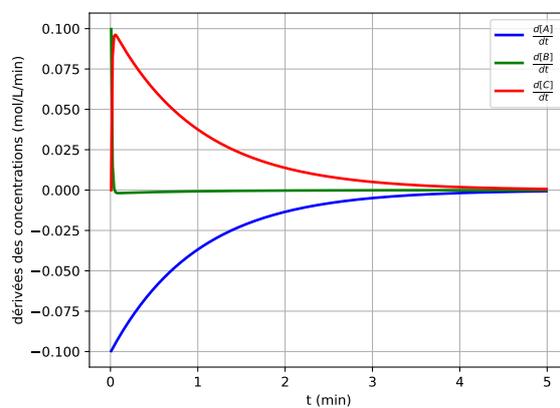
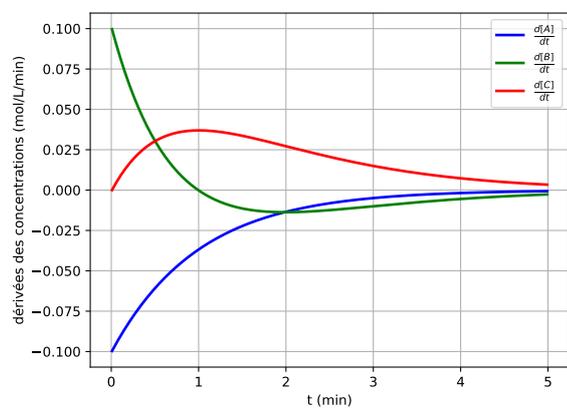
Paramètres de simulation : concentration initiale  $[A]_0$  fixée à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , autres concentrations initiales nulles.  $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$  pour toutes les simulations.

A gauche  $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$ , à droite  $k_2 = 50 \text{ min}^{-1}$ .

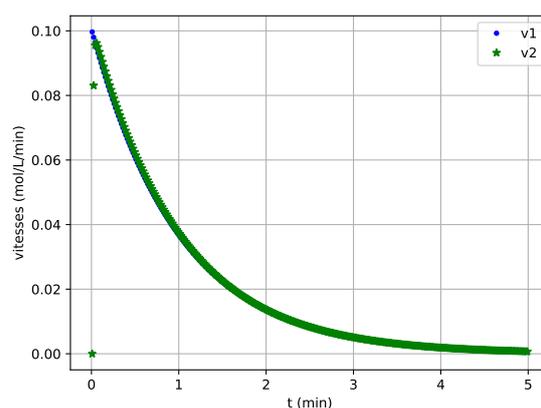
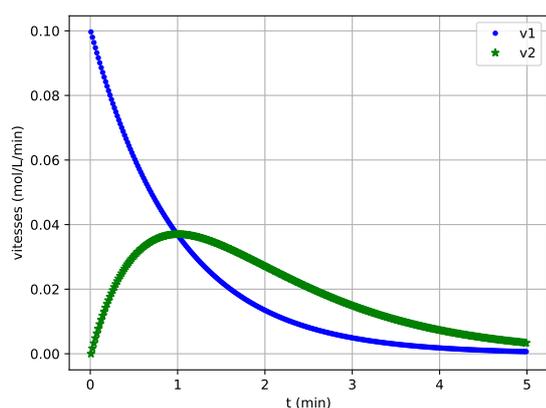
Concentrations en fonction du temps :



Dérivées temporelles des concentrations en fonction du temps :

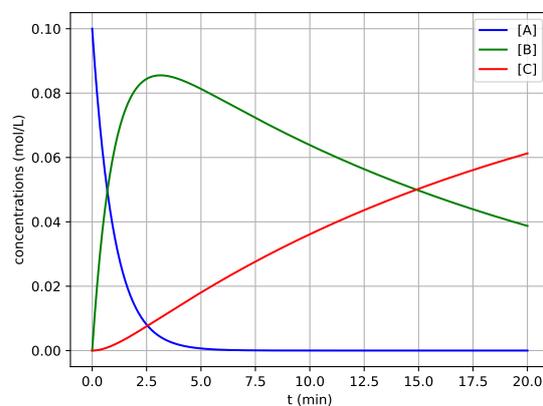
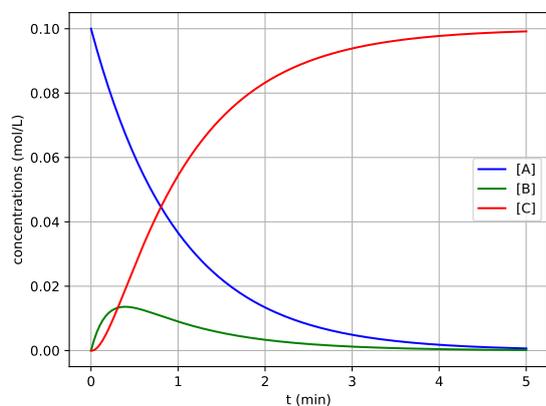


Vitesse de chaque étape en fonction du temps :

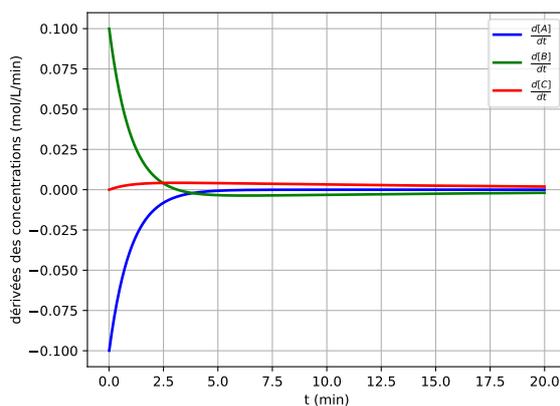
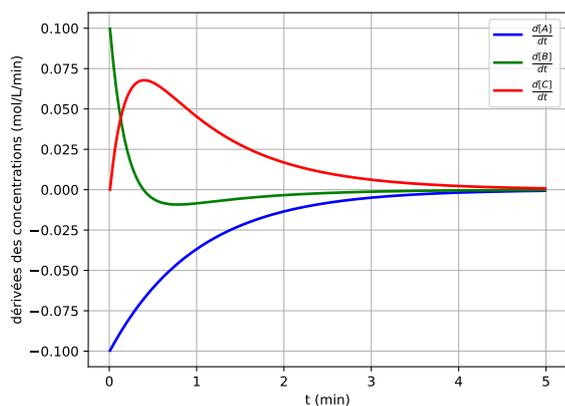


Même modèle. A gauche  $k_2 = 5 \text{ min}^{-1}$ , à droite  $k_2 = 0,05 \text{ min}^{-1}$ .

Concentrations en fonction du temps :



Dérivées temporelles des concentrations en fonction du temps :



Vitesse de chaque étape en fonction du temps :

