

Transformation de la matière

Chapitre 3 : Mécanismes réactionnels

Savoir	Savoir faire
Actes élémentaires	Déterminer s'il s'agit d'une équation-bilan ou d'un acte élémentaire
Loi de Van't Hoff pour déterminer les ordres partiels	Exprimer la loi de vitesse pour un acte élémentaire
AEQS	Appliquer l'AEQS à un intermédiaire réactionnel
Etape cinétiquement déterminante	Identifier l'étape cinétiquement déterminante dans un mécanisme
Produits cinétiques et thermodynamiques	Identifier le type de produit formé à l'aide des données
Catalyse	Identifier le type de catalyseur utilisé
Catalyse enzymatique	Déterminer la loi de vitesse dans le modèle de catalyse enzymatique

Introduction

Un mécanisme réactionnel consiste à déterminer les divers processus à l'échelle microscopique donc l'ensemble des effets conduit à l'équation-bilan à l'échelle macroscopique.

I) Etude de la cinétique d'un point de vue microscopique

1) Les actes élémentaires

Une réaction, modélisée par une équation-bilan, peut se dérouler en plusieurs étapes. Il s'agit d'**actes élémentaires** se déroulant à l'échelle microscopique. Il s'agit généralement d'étapes avec :

- un nombre restreint de molécules,
- un nombre restreint de créations/ruptures de liaisons.

Exemple: Décomposition de l'ozone : $2 \text{O}_{3(g)} = 3 \text{O}_{2(g)}$.

2) Lien avec les ordres partiels

On appelle **molécularité** le nombre d'entités élémentaires qui participent à l'acte élémentaire en tant que réactifs. Il s'agit de nombres de faibles valeurs et toujours entiers.

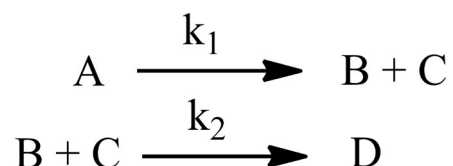
Exemple : Décomposition de l'ozone : $2 \text{O}_{3(g)} = 3 \text{O}_{2(g)}$.

Loi de Van't Hoff : les ordres partiels sont égaux à la molécularité des réactifs dans le cas d'un acte élémentaire.

Exemple : Décomposition de l'ozone : $2 \text{O}_{3(g)} = 3 \text{O}_{2(g)}$.

3) Méthode d'établissement des lois cinétiques

Considérons la réaction suivante constituée de deux actes élémentaires :



On peut établir un tableau d'avancement pour chacune des réactions, en partant de la quantité initiale n_0 de constituant A :

Les variations de concentrations s'expriment donc :

Globalement :

- si a molécules A sont consommées par une réaction i , on aura : $\frac{d[A]}{dt} = -a \cdot v_i$.
- si b molécules A sont créées par une réaction j , on aura : $\frac{d[A]}{dt} = +b \cdot v_j$.
- si a molécules A sont consommées par une réaction i et b molécules A sont créées par une réaction j , on aura : $\frac{d[A]}{dt} = +b \cdot v_j - a \cdot v_i$.

4) Equilibre chimique

Soit la réaction d'équation $A = B$.

On notera k_1 la constante de vitesse dans le sens direct et k_{-1} la constante de vitesse dans le sens indirect.

Expressions des vitesses de réactions :

- A l'aide des variations des concentrations en fonction du temps

- A l'aide des constantes de vitesse

Tableau d'avancement :

Equilibre : On peut écrire la constante d'équilibre

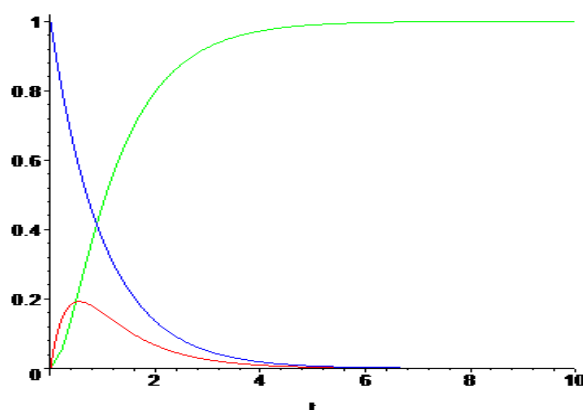
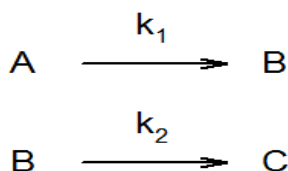
A l'équilibre, les vitesses des réactions opposées v_1 et v_{-1} sont **égales**.

II) Les approximations

1) Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

On l'applique aux **intermédiaires réactionnels (IR)**: espèces ni présentes parmi les réactifs et les produits.

Exemple : mécanisme en deux étapes



Dans l'AEQS, on considère, qu'après un temps d'induction, la concentration en intermédiaire réactionnel (IR) est constante :

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

En pratique, cela sert à déterminer la loi de vitesse v de la réaction.

Méthode pour déterminer une loi de vitesse

- Si l'exercice ne donne pas l'équation-bilan, commencez par déterminer l'équation-bilan.
- Exprimer v à l'aide d'une concentration d'un des réactifs ou des produits de l'équation-bilan.
- Dans l'expression de v , la concentration en intermédiaire réactionnel ne doit pas apparaître (on ne peut pas y accéder en pratique). On utilise alors l'AEQS pour remplacer $[IR]$ dans l'expression de v .

Un peu de Python :

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint

plt.close()
ci = [0.1,0,0]
k1=1
k2=50

def réacconsec(z,t):
    return ([-k1*z[0],-k2*z[1]+k1*z[0],k2*z[1]])

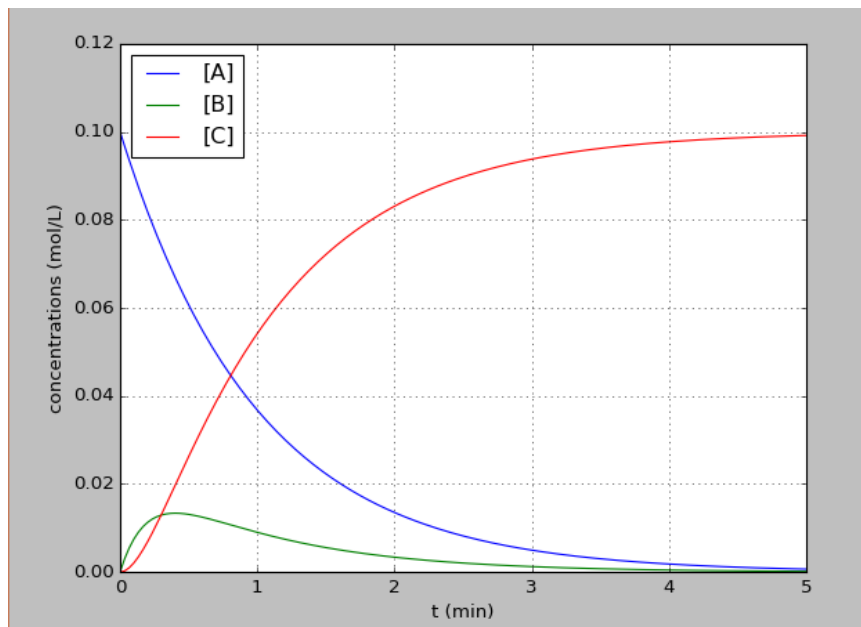
tmax = 5
nbpoints = 150
t=np.linspace(0,tmax,nbpoints)

abc = odeint(réacconsec,ci,t)

a = abc[:,0]
b = abc[:,1]
c = abc[:,2]

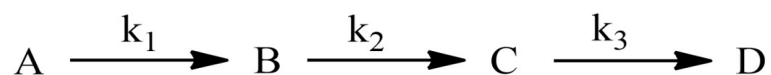
plt.figure()
plt.grid()
plt.plot(t,a,'b', label='[A]')
plt.plot(t,b,'g', label='[B]')
plt.plot(t,c,'r', label='[C]')
plt.legend(loc='best')
plt.xlabel ('t (min)')
plt.ylabel ('concentrations (mol/L)')
```

$k_1=1 \text{ min}^{-1}$ et $k_2=5 \text{ min}^{-1}$:



2) Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Soit la réaction en quatre étapes suivante :



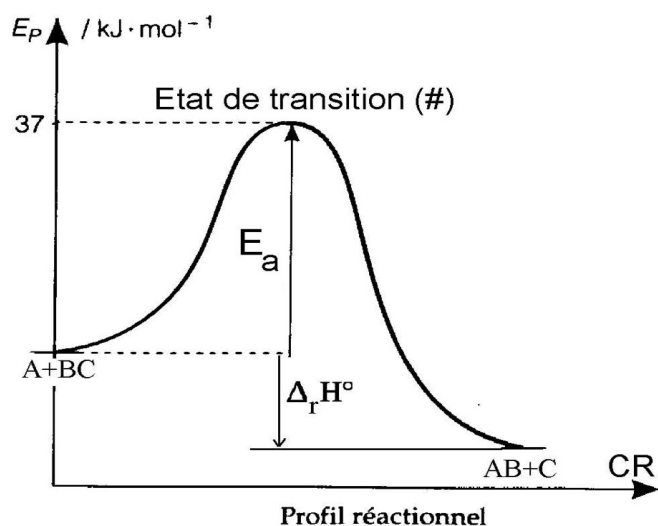
Dans l'approximation de l'étape cinétiquement limitante, on considère que la vitesse de réaction équivaut à celle de l'étape la plus lente : $v = v_{\text{étape lente}}$.

Exemple : Si $k_1 \ll k_2 \ll k_3$, déterminer la vitesse de réaction.

III) Etude énergétique

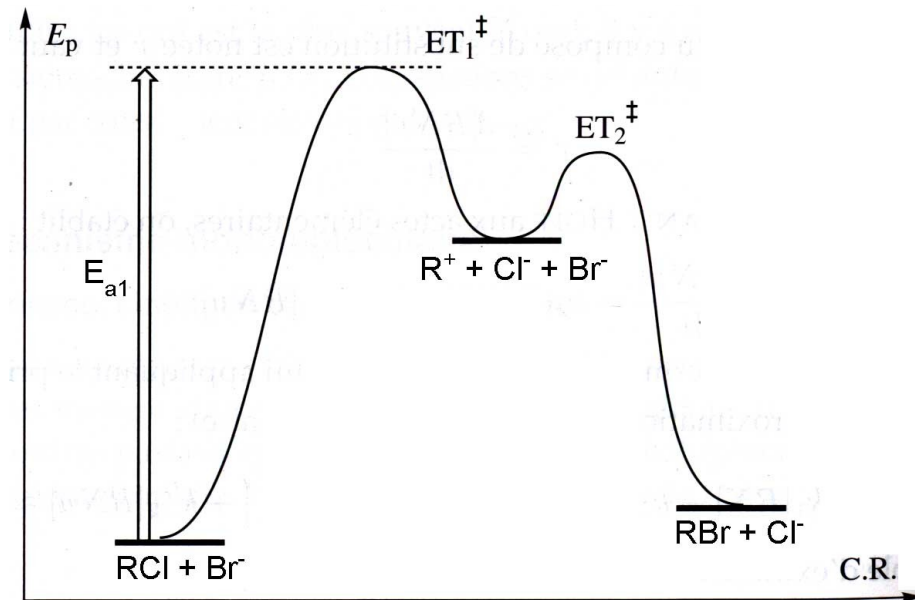
1) Profil réactionnel

a) Réaction en une étape



b) Etude d'un mécanisme complexe

Dans le cas d'un mécanisme complet, il y a souvent plusieurs étapes élémentaires et chacune a son profil réactionnel.

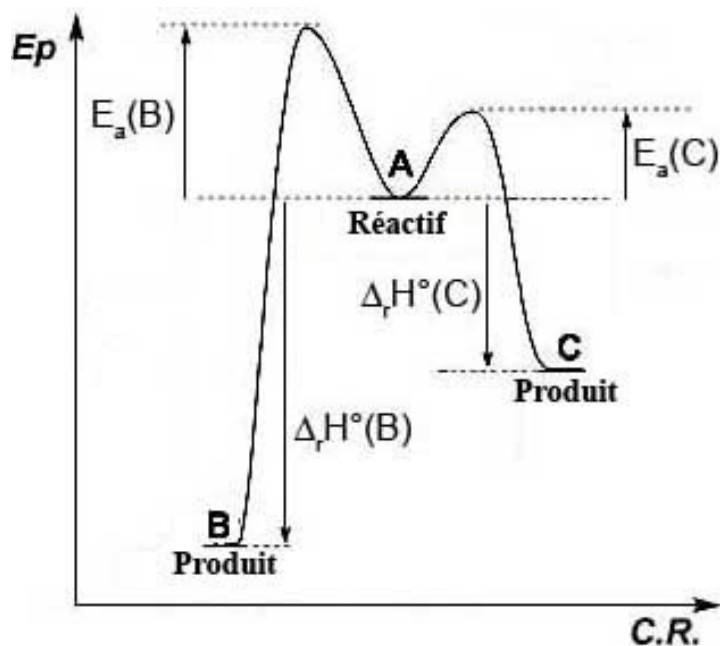


Exemple : Placer les autres énergies d'activation. Où est l'étape cinétiquement déterminante ?

c) *Produit cinétique et produit thermodynamique*

Grâce aux diagrammes d'énergie, on peut faciliter l'étude des réactions parallèles.

Soit les réactions parallèles suivantes : $A = B$ et $A = C$.



Par définition :

- **produit thermodynamique** : produit le plus stable, donc de plus faible énergie potentielle
- **produit cinétique** : produit qui se forme le plus rapidement.

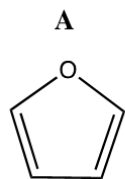
Exercice : Quel est le produit cinétique ? Quel est le produit thermodynamique ?

On peut favoriser l'un ou l'autre de ces produits en jouant sur les conditions opératoires :

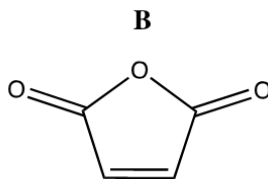
Contrôle cinétique	Contrôle thermodynamique
Temps courts	Temps longs
Faible température	Haute température
Réactions inverses lentes	Réactions inverses rapides

Exemple : réaction de Diels-Alder

- Réactifs :

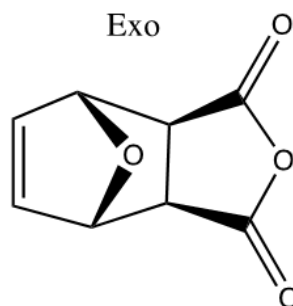
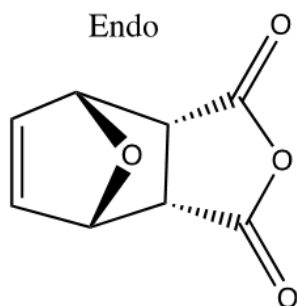


Furane

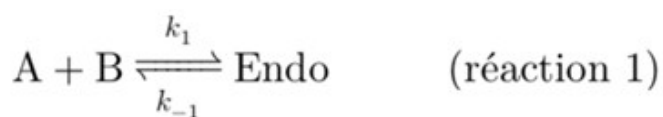


Anhydride maléique

- Produits :

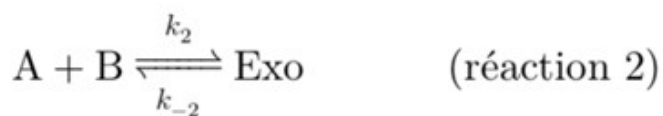


- Réactions :



$$k_1 = 26 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k_{-1} = 150 \text{ h}^{-1}$$



$$k_2 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k_{-2} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

- Expressions des vitesses :

- Détermination du rapport $\frac{[endo]}{[exo]}$ à l'équilibre :

- Détermination du rapport $\frac{[endo]}{[exo]}$ en début de réaction à $t = 0$:

- Détermination du rapport $\frac{[endo]}{[exo]}$ dans le cas général (Python again) :

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint

plt.close()

k1 = 26
km1 = 150
k2 = 5.8e-2
km2 = 1.6e-2
C0 = 1
reac0=(C0,0,0)

def eq(z,t):
    return ([-(k1+k2)*z[0]**2+km1*z[1]+km2*z[2],k1*z[0]**2-km1*z[1],k2*z[0]**2-
km2*z[2]])

tmax = 100
nbpoints = 1000

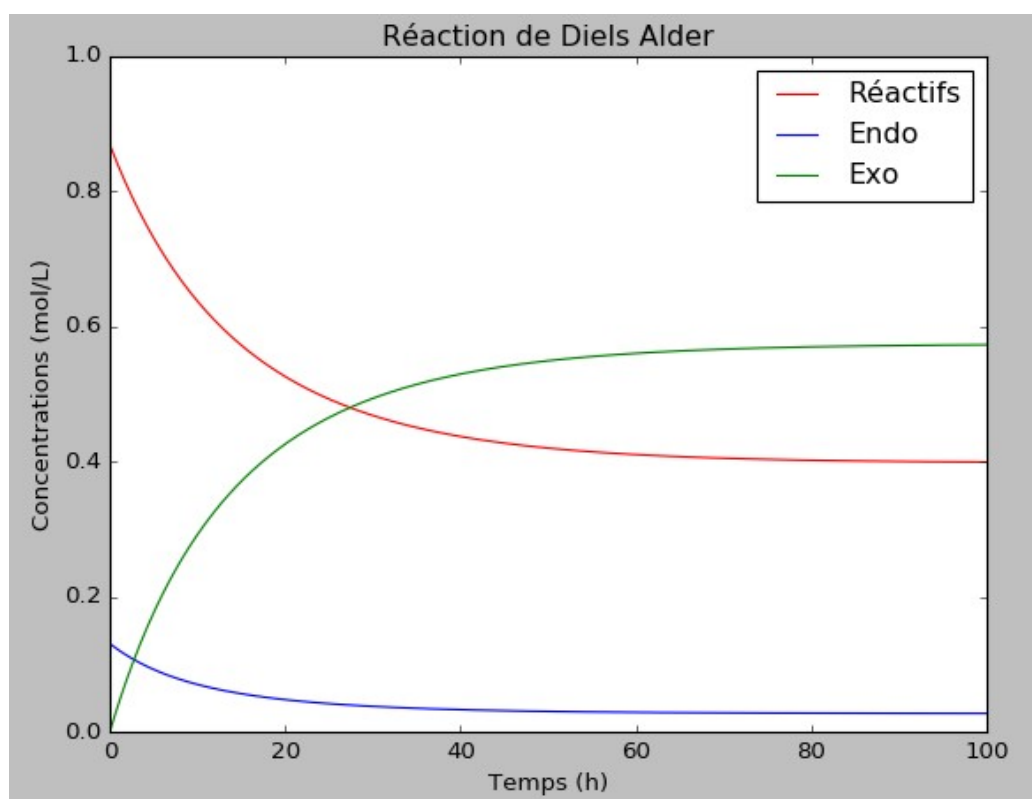
Temps=np.linspace(0,tmax,nbpoints)
reac = odeint(eq,reac0,Temps)
```

```

Reactif = reac[:,0]
Endo = reac[:,1]
Exo = reac[:,2]

plt.plot(Temps, Reactif, 'r', label="Réactifs")
plt.plot(Temps, Endo, 'b', label="Endo")
plt.plot(Temps, Exo, 'g', label="Exo")
plt.xlabel("Temps (h)")
plt.ylabel("Concentrations (mol/L)")
plt.title("Réaction de Diels Alder")
plt.legend()
plt.show()

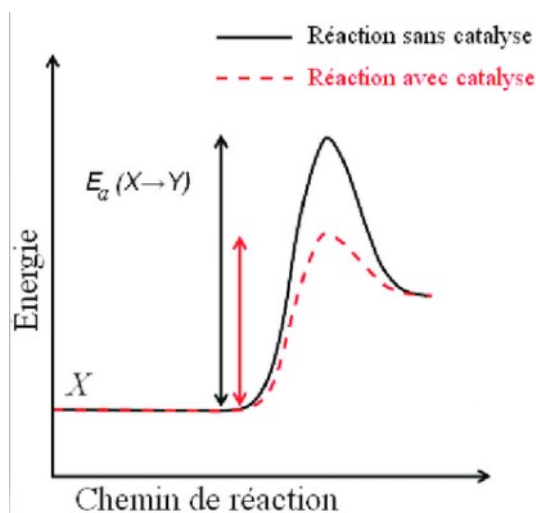
```



IV) La catalyse

1) Le catalyseur

Un catalyseur est une substance qui **accélère** une réaction. Il ne modifie pas l'état final de la réaction et n'apparaît pas dans l'équation bilan.

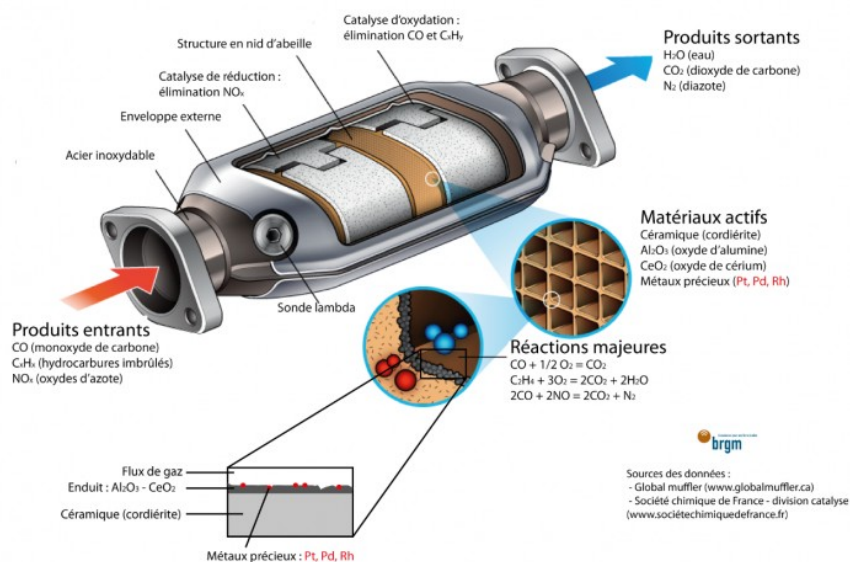


On distingue différents types de catalyse :

- **Catalyse homogène** : le catalyseur, les réactifs et les produits appartiennent à la même phase.
- **Catalyse hétérogène** : le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits.
- **Catalyse enzymatique** : utilisation d'une enzyme dans les réactions chimiques biologiques.

Exemple :

Schéma général d'un pot catalytique à deux monolithes et position des platinoïdes utilisés

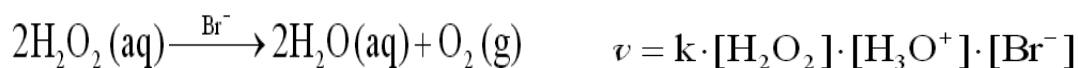


Remarque : lorsqu'un produit de réaction est lui-même un catalyseur de la réaction, on parle d'autocatalyse.

Les performances d'un catalyseur sont liées à :

- Son activité catalytique : influence sur la vitesse de réaction.
- Sa sélectivité : capacité à accélérer la réaction souhaitée parmi plusieurs réactions.
- Sa stabilité : sa durée de vie.

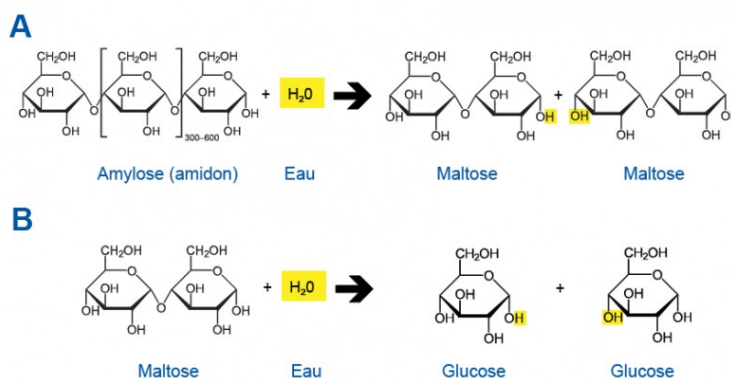
Exemple :



2) Catalyse enzymatique

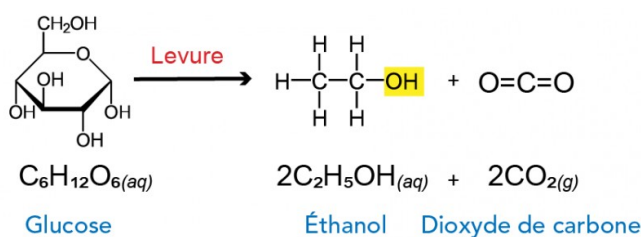
La majorité des réactions chimiques biologiques sont catalysées par des enzymes. Grâce à la reconnaissance spécifique d'un substrat (réactif) par le site actif d'une enzyme, les enzymes sont des catalyseurs biologiques sélectifs.

Exemple : Fabrication de la bière : **Etape 1 Brassage**



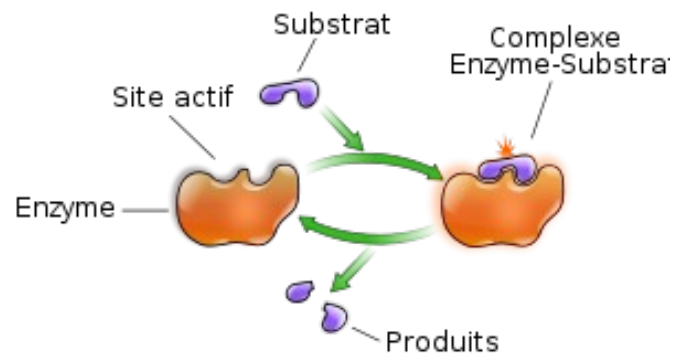
Rôle des enzymes :

Etape 2 Fermentation



Modélisation cinétique :

On modélise souvent la réaction de cette manière :



La quantité initiale d'enzyme E est très inférieure à celle de substrat S : $[E]_0 \ll [S]_0$

Equations : On considère que la deuxième étape est irréversible

Vitesses :

AEQS : On cherche à exprimer $[E]$:

Conservation de la matière sur l'enzyme : on considère que toutes les enzymes sont libres ou dans le complexe enzyme-substrat.

Conservation de la matière sur le substrat :

Expression de v en début de réaction en fonction des concentrations initiales et des constantes de vitesse (partie chimie finie, partie maths bonjour) :

- On est en début de réaction, donc on peut faire des hypothèses sur $[P]$ et $[S]$:
- Expression de $[E]$:
- Expression de $[E]_0$:
- Expression de $[ES]$:
- Expression de v :

Introduction des constantes spécifiques : en cinétique enzymatique, on utilise souvent les constantes suivantes :

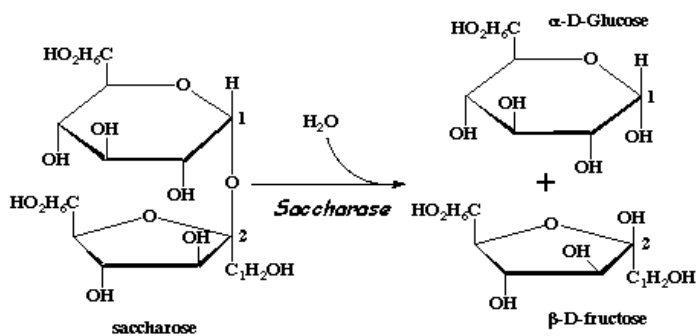
- constante de Michaelis $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$: affinité enzyme-substrat.
- Vitesse maximale : $v_{max} = k_2 \cdot [E]_0$: vitesse de formation du produit P en négligeant l'étape de formation du complexe enzyme-substrat.

On a donc l'expression suivante de v :

Expression de $1/v$ en fonction de $1/[S]_0$:

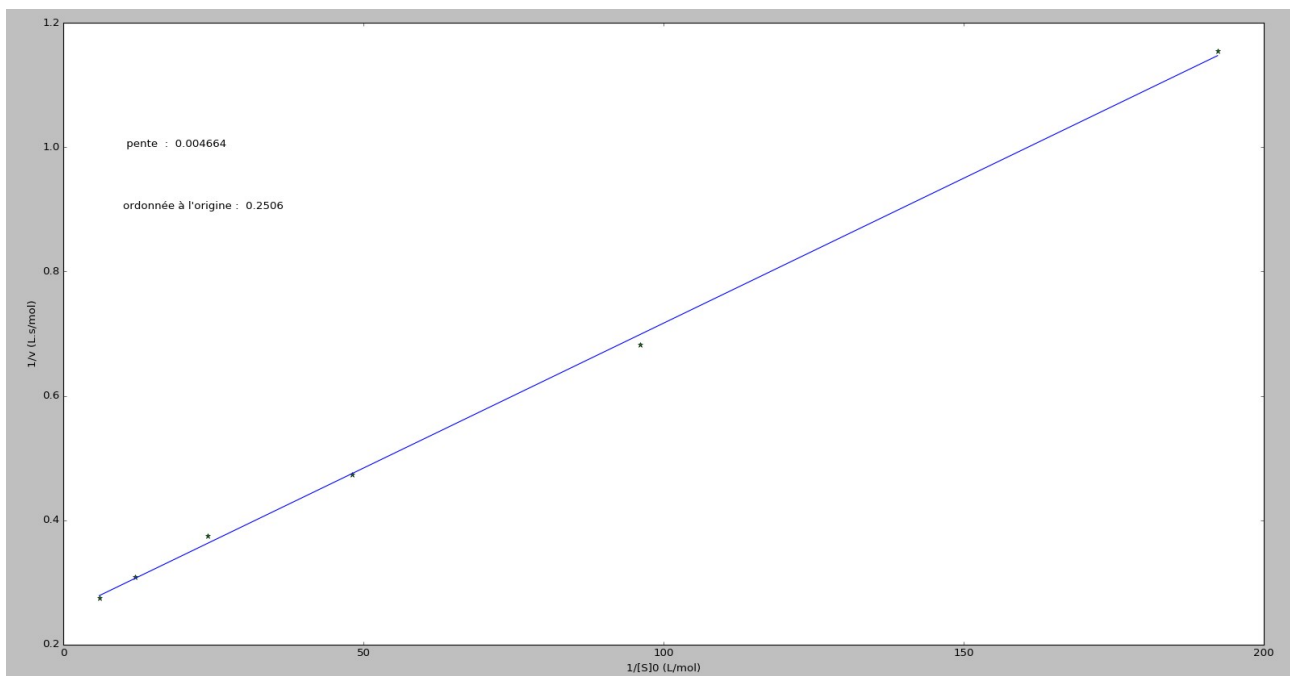
Tracé

Exemple : Dégradation du saccharose en fructose et glucose



E. Jaspard (2009)

v (mol/L/s)	3,636	3,236	2,666	2,114	1,466	0,866
$[S]_0$ (mol/L)	0,1670	0,0833	0,0416	0,0208	0,0104	0,0052



```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

plt.close()

v=np.array([3.636,3.236,2.666,2.114,1.466,0.866])
S0=np.array([0.167,0.0833,0.0416,0.0208,0.0104,0.0052])

absc = 1/S0
ord = 1/v

reg=np.polyfit(absc,ord,1)

plt.figure(1)
plt.plot(absc,ord,'g*')
plt.plot(absc,reg[1]+absc*reg[0])
plt.xlabel ('1/[S]0 (L/mol)')
plt.ylabel ('1/v (L.s/mol)')
plt.text(10, 1, ' pente : ' + '{:.4}'.format(reg[0]))
plt.text(10, 0.9, 'ordonnée à l\'origine : ' + '{:.4}'.format(reg[1]))

plt.show()

```