Chapitre 3 : Cinétique

- $\boldsymbol{v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$
  k → constante de vitesse dépendante UNIQUEMENT de la température
  α, β → ordres partiels
  → dans une réaction élémentaire les ordres sont égaux aux coefficients stœchiométriques.

- Ordre 0

$[A] = f(t)$

$\boldsymbol{k = \frac{1}{at}([A]_0 - [A]_t)}$ en mol/L/t

$\boldsymbol{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}}$

$\boldsymbol{[A]_t = [A]_0 - akt}$

- Ordre 1
  $\ln[A] = f(t)$ (Exponentielle décroissante pour [A] = f(t))

$\boldsymbol{k = \frac{1}{at}(ln\frac{[A]_0}{[A]})}$ en t^{-1}

$\boldsymbol{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0,7}{ak}}$

$\boldsymbol{\ln[A]_t = \ln[A]_0 - akt}$

- Ordre 2

$\frac{1}{[A]} = f(t)$

$\boldsymbol{k = \frac{1}{at}(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0})}$ en $mol^{-1}.L.t^{-1}$

$\boldsymbol{t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak[A]_0}}$

$\boldsymbol{[A]_t = \frac{[A]_0}{1+akt[A]_0}}$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

- <u>Dégénérescence d'ordre</u> :
  $[B]_0 \gg [A]_0 \Rightarrow \boldsymbol{v \approx k'[A]^{\alpha}}$ où $k' = k[B]^{\beta}$

- <u>Loi d'Arrhénius</u>

  $\boldsymbol{k = A \exp(\frac{-E_a}{RT})}$ avec A facteur de fréquence de collisions ne dépendant pas de la température et ayant les mêmes unités que k

  ⟶ Représentation graphique $\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ $(pente = -\frac{E_a}{R})$

  $$\rightarrow \boldsymbol{ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$$

- Réactions renversables : $A + B \leftrightarrow C + D$

  $$\boldsymbol{v = k_1[A]^{\alpha}[B]^{\beta} - k_{-1}[C]^{\alpha'}[D]^{\beta'}}$$

  À l'équilibre, $\boldsymbol{K_T = \frac{k_1}{k_{-1}}}$

- Pour une réaction $A + B \rightleftarrows I + C \rightarrow D$
  <u>AEQS</u> → I, très réactif, [I] constante et faible

- <u>Cinétique enzymatique</u> : $E + S \rightleftarrows ES \rightarrow P$

  $$\boldsymbol{v = v_1 - v_{-1} - v_2}$$

  AEQS pour ES : $\boldsymbol{[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1}+k_2+k_1[S]}}$

  $$\boldsymbol{K_m = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1}}$$

  $$\boldsymbol{v = \frac{v_{max}}{1+\frac{K_m}{[S]}}}$$

  ⟶Asymptote à la courbe$\Longrightarrow \boldsymbol{v_{max}}$
  ⟶Abscisse pour $v = \frac{v_{max}}{2} \Longrightarrow \boldsymbol{K_m}$

- <u>Diagramme de Lineweaver et Burk</u> :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_m}{v_{max}} \times \frac{1}{[S]}$$

⟶ Pente : $\frac{\boldsymbol{K_m}}{\boldsymbol{v_{max}}}$

⟶Ordonnée à l'origine : $\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{v_{max}}}$

⟶ Abscisse à l'origine : $-\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{K_m}}$