
LC 5

ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTIVITÉ EN CHIMIE

(modèles cinétiques, aspects expérimentaux, catalyse, contrôle des transformations chimiques)

Sujets possibles :

ÉVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTÈME CHIMIQUE FERMÉ

E.I. Ordres de réaction

E.I. Dégénérescence de l'ordre

I - Facteurs cinétiques (*approche expérimentale*)

- 1) Influence de la température
- 2) Influence de la concentration des réactifs

II - En pratique : détermination expérimentale d'ordres de réaction

- 1) Réduction du cadre d'étude à un seul réactif
- 2) Méthode différentielle
- 3) Méthode intégrale
- 4) Temps de demi-réaction

Activités possibles : suivi conductimétrique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium (Bordas 1^{re} spé.) ou suivi par spectrophotométrie de la réaction des ions iodures et du peroxydisulfate (100 manipulations de chimie, Bréal)

CATALYSE

E.I. Catalyse par les complexes de métaux de transition

I - Caractéristiques des catalyseurs

- 1) Structure électronique
(*décompte électronique des ligands ; attention aux exceptions à la règle des 18 e⁻ !*)
- 2) Paramètres catalytiques (*activité, TON, TOF, surface spécifique*)

II - Aspects mécanistiques

- 1) Addition oxydante
- 2) Substitution de ligands (*mécanismes associatif, dissociatif et concerté*)
- 3) Insertion/migration (*favorisé pour les métaux "pauvres"*)
- 4) β -H élimination

III - Application à l'étude de cycles catalytiques

- 1) Couplage croisé (*au choix*)
- 2) Procédé Wacker

E.I. Aspects mécanistiques de la catalyse

II - Catalyse homogène : les étapes-clés

- 1) Addition oxydante
- 2) Substitution de ligands (*mécanismes associatif, dissociatif et concerté*)
- 3) Insertion/migration (*favorisé pour les métaux "pauvres"*)
- 4) β -H élimination

III - Application à l'étude de cycles catalytiques

- 1) Couplage croisé (*au choix*)
- 2) Procédé Wacker

CONTRÔLE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

CHOIX DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

E.I. Contrôle cinétique/contrôle thermodynamique

- ###### I - Les types de contrôle : application aux réactions de SN et E

Faire des schémas de profils réactionnels et comparer SN/E

1) Contrôle thermodynamique

2) Contrôle cinétique

II - Paramètres influençant le contrôle

1) Température

2) Durée d'expérience

3) Puissance et encombrement du nucléophile

4) Encombrement du substrat

RÉACTEURS

I - Grandeurs étudiées

1) Débit molaire et débit volumique

2) Temps de passage et temps de séjour

3) Taux de conversion

II - Réacteur continu parfaitement agité (RPAC)

1) Hypothèses

1) Bilan de matière (*et simplification en régime permanent*)

2) Étude d'une réaction unique en fonction de son ordre (*au global défavorable si supérieur à 1*)

III - Réacteur piston (RP)

1) Hypothèses

2) Étude d'une réaction unique

Conclusion : on compare les deux !

RÉACTIONS COMPLEXES

E.I. Pré-équilibre rapide

I - Introduction aux réactions complexes

II - Mécanismes réactionnels

1) Réactions en séquence ouverte (par stades)

2) Réactions en séquence fermée (en chaîne)

III - Détermination de la loi de vitesse d'une réaction complexe

1) Étape cinétiquement déterminante

2) Approximation des états quasi stationnaires

3) Pré-équilibre rapide

CATALYSE ENZYMATIQUE

I - Les enzymes

1) Définition et classification

2) Site actif

3) Quelques exemples et rôles dans les processus biologiques

II - Catalyse enzymatique

1) Les enzymes michaeliennes

2) Détermination de l'équation de Michaelis-Menten

3) Influence de la température (*aborder la dénaturation*)

On pourra prendre pour exemple la carboxypeptidase A (voir : Voet, Silverman, Chottard (III))