

# Cinétique

Aspects énergétiques de la  
cinétique



# **Aspects énergétiques de l'acte élémentaire**

# Loi empirique d'Arrhénius

---

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R T^2} \Leftrightarrow k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right)$$

Constante de vitesse

Température (K)

Energie d'activation (J/mol)

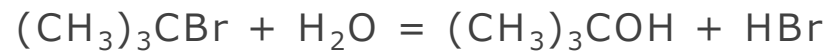
Constante universelle des gaz parfaits  
 $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$

Facteur pré-exponentiel ou facteur de choc ou  
facteur de fréquence (même unité que  $k$ )

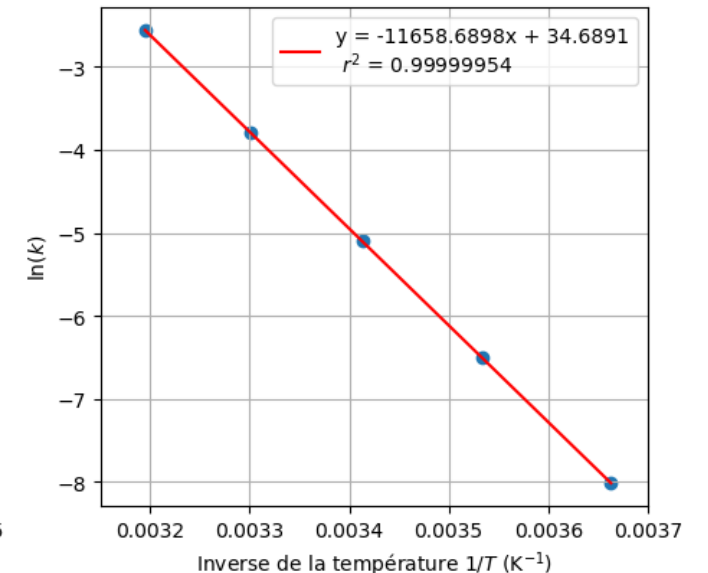
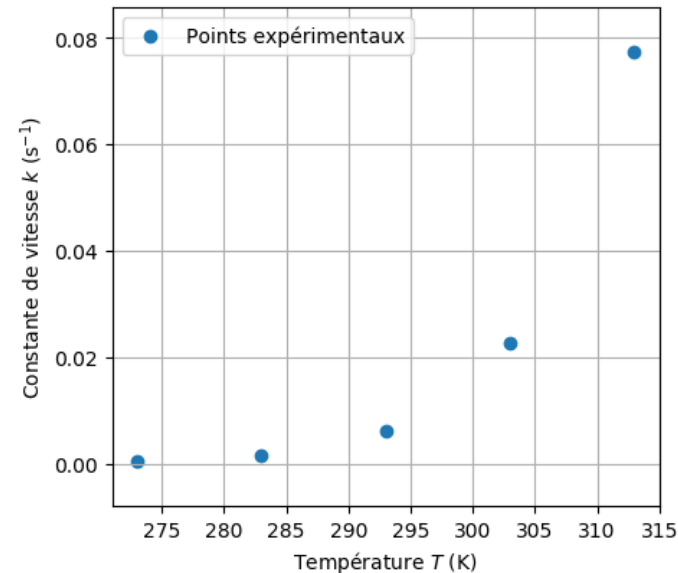
# Comment déterminer $E_a$ ?

---

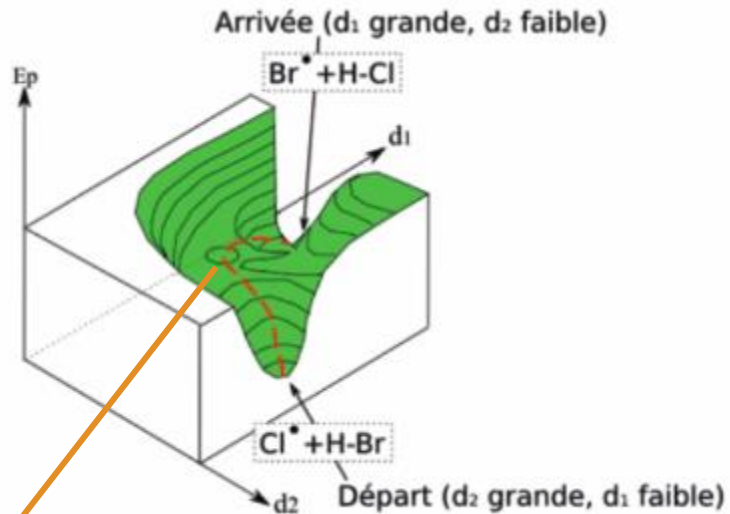
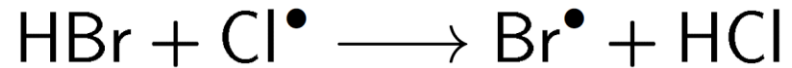
*Solvolyse du chlorure de tertiobutyle :*



On mesure la constante de vitesse à différentes températures puis on trace  $\ln(k) = f(1/T)$ .



# Hypersurface d'énergie potentielle

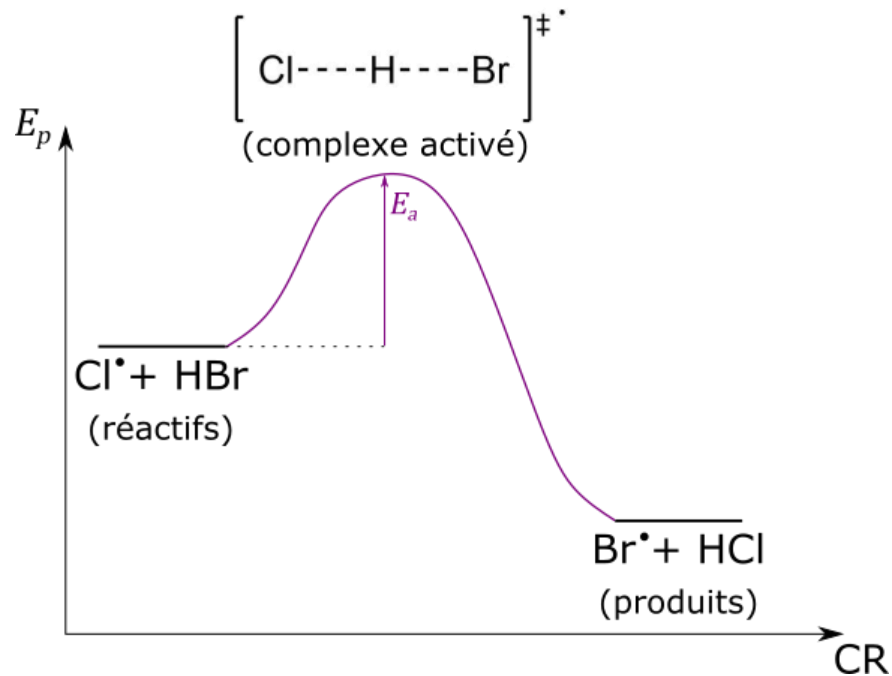


Col = état de transition

**Principe de micro-réversibilité** : le système chimique suit le même chemin pour passer des réactifs aux produits que pour passer des produits aux réactifs.

# Profil énergétique

---



**Coordonnée réactionnelle :** abscisse curviligne du chemin réactionnel.

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

**Complexe activé :** structure moléculaire associée à l'état de transition. Sa durée de vie est très courte (de l'ordre de  $10^{-13}$  s). Il ne peut donc pas être isolé.

# Postulat de Hammond

---

**Définition :** Si deux états consécutifs ont des énergies proches (par exemple l'état de transition et les produits), leur interconversion requiert une faible réorganisation de leurs structures moléculaires.



# **Aspects énergétiques d'un mécanisme réactionnel**

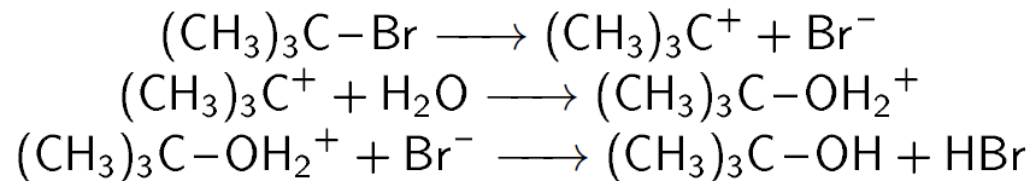


# Mécanisme réactionnel

---

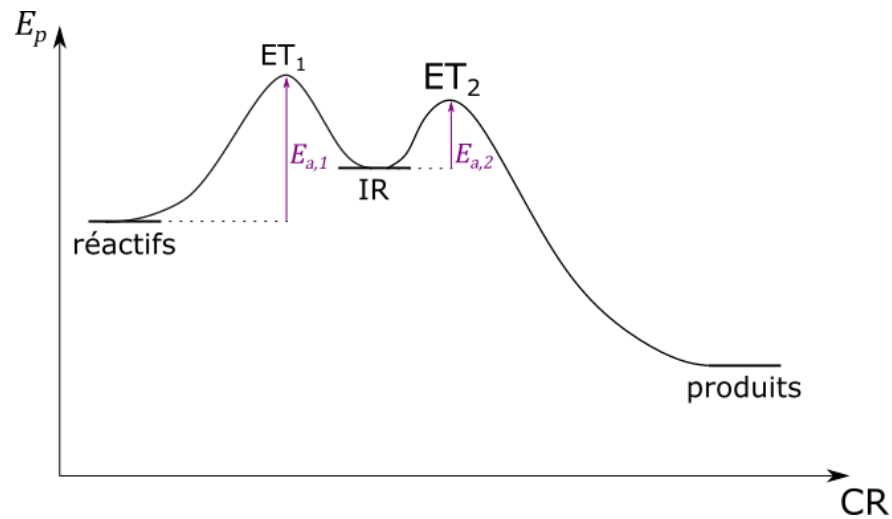
**Définition :** succession d'actes élémentaires qui composent une réaction chimique.

**Exemple –** Le mécanisme de la solvolysé du chlorure de tertio-butyle est le suivant :



# Profil énergétique d'un mécanisme

---



**Intermédiaire réactionnel :** espèce formée au cours d'un acte élémentaire puis consommée au cours d'un autre. Elle n'apparaît pas dans le bilan de la réaction car ce n'est ni un réactif, ni un produit.

# Catalyse

---

**Catalyseur** : substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans changer les énergies potentielles des réactifs et des produits. Le catalyseur est régénéré au cours de la réaction, il n'apparaît donc pas dans son bilan.

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction, mais aussi de sa réaction inverse. Il permet donc d'atteindre plus rapidement l'état final.

# Profil réactionnel d'une réaction catalysée

