

# Réactivité chimique

Pourquoi une réaction se produit-elle ?

- réaction thermodynamiquement favorisée
- vitesse de réaction suffisamment grande

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

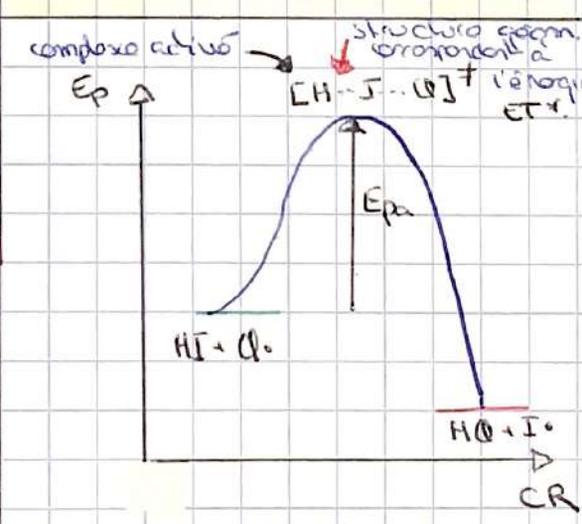
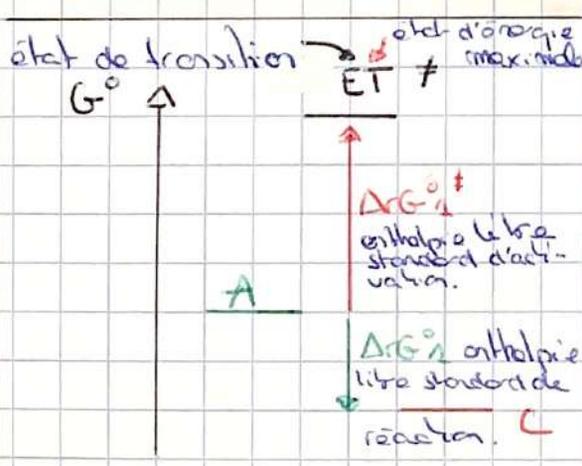
- ↳ exergonique si  $\Delta G^\circ < 0$
- ↳ endergonique si  $\Delta G^\circ > 0$

On doit franchir une barrière énergétique :

- théorie des collisions : nb de chocs efficaces  $\sim 1 \cdot 10^{-13}$
- théorie de l'état de transition : réaction quand les orbitales se rencontrent avec l'énergie suffisante pour une création et destruction.

## Diagrammes énergétiques

Représentation macroscopique      Représentation microscopique



Pour N molécules, pas d'abaisse, complexe activé, Enthalpie libre standard

Pour une molécule, énergie potentielle, coordonnée de réaction.

Loi d'Eyring :  $k = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$

Loi d'Arrhenius :  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Si la température augmente :

- la vitesse augmente dans les deux sens
- l'équilibre thermodynamique est atteint plus vite.

$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$  Plus  $E_a$  est élevée, plus  $k$  augmente avec  $T$ .

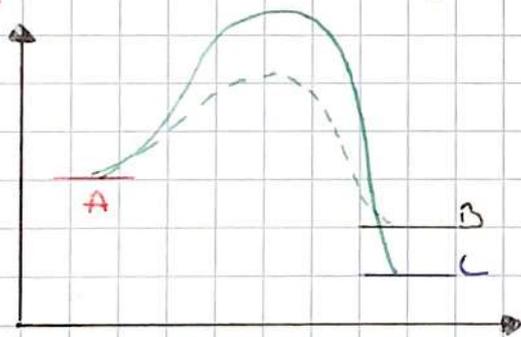
Réactions se contrôle cinétique

- Temps de réactions faibles
- Températures basses
- Réactions inverses lentes

Réactions se contrôle thermo.

- Temps de réactions importants
- températures élevées
- réactions directes et inverses fast

 concurrence entre le contrôle cinétique et le contrôle thermo. n'a lieu que si les réactions sont réversibles



L'évolution en fonction du temps de la proportion en produits B et C est déterminée par deux param :

- coefficients de vitesse
- la thermodynamique

Principe de Curtin-Hammett

Dans des conditions de contrôle cinétique si l'on a deux conformères A et A' qui peuvent chacun conduire à un produit différent :

⇒ la proportion des produits formés ne dépend que de la diff. d'énergie entre les deux états de transition.