

UE Pharmacie - Chimie – Chimie Physique

Chapitre 3 : **Cinétique chimique : Influence de la température**

Cécile VANHAVERBEKE
Maître de conférences

Plan du cours

- 1. Le facteur température
 - 1.1. Loi semi-empirique d'Arrhenius
 - 1.2. Exemple : calcul d'une énergie d'activation
 - 1.3. Variation de la vitesse en fonction de la température
- 2. Les réactions complexes
 - 2.1. Energie d'activation
 - 2.2. Lois de vitesse et mécanismes
 - 2.2.1. Etape cinétiquement déterminante
 - 2.2.2. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

1. Le facteur température

- Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température.

⇒ k est une fonction **croissante** de la température

1.1. Loi semi-empirique d'Arrhenius

- Loi d'Arrhenius :
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$
 - E_a : énergie d'activation en kJ.mol^{-1}
 - R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 - T : température absolue (en K)

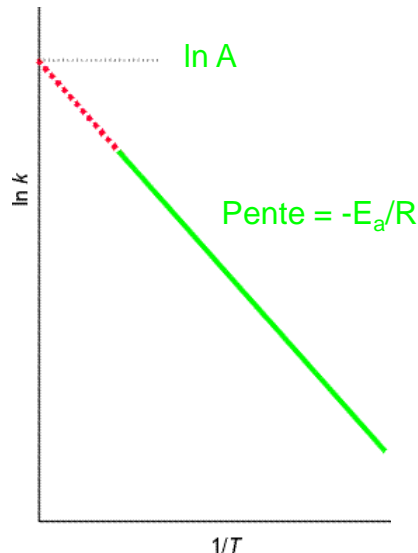
1.1. Loi semi-empirique d'Arrhenius (suite)

En intégrant cette expression par rapport à T (en supposant que E_a est indépendant de T), on obtient deux autres expressions de la loi d'Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1) \quad \text{et}$$

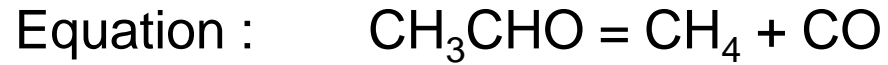
$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$



A est appelé facteur pré-exponentiel d'Arrhenius

Si on trace $\ln k = f(1/T)$:
droite de pente $-E_a/R$

1.2. Exemple : calcul d'une énergie d'activation



d'ordre 2 : $v = k(T) \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$

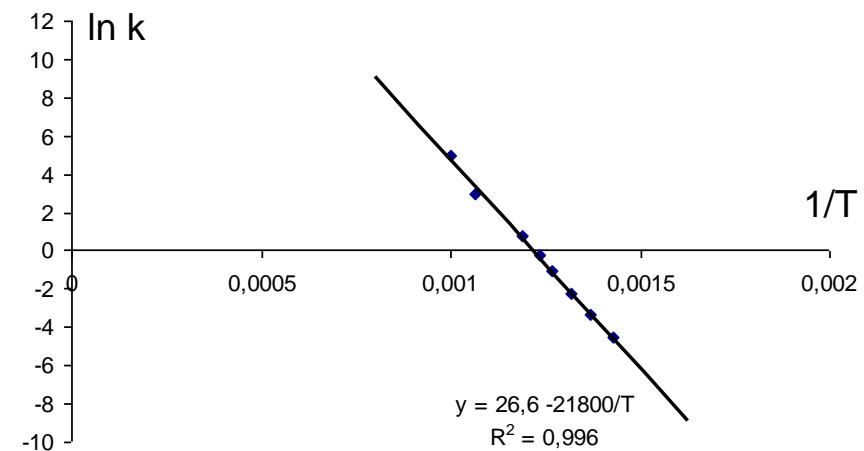
T (K)	700	730	760	790	810	840	940	1000
k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

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

Si on trace $\ln k = f(1/T)$:
droite d'équation : $\ln k = 26,6 - 21800 / T$

Donc : $A = e^{26,6} = 3,57 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Et $E_a = 21800 \cdot 8,314 = 181 \text{ kJ.mol}^{-1}$



1.3. Variation de la vitesse en fonction de la température

- Soit une réaction dont la loi de vitesse s'exprime par :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \quad \text{dans le domaine de température considéré}$$

$$\text{à la température } T_1 : \quad k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$\text{à la température } T_2 : \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

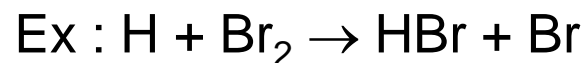
$$\text{D'où : } \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad \Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{On a donc : } E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

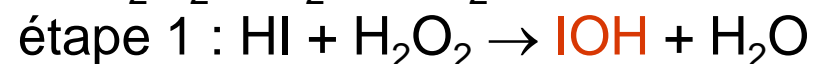
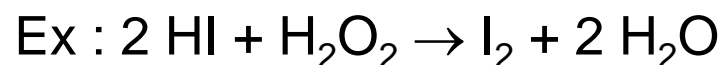
Cette expression permet de calculer E_a quand on connaît les constantes de vitesse à 2 températures différentes

2. Les réactions complexes

- **Réaction élémentaire** : réaction se déroulant en une seule étape



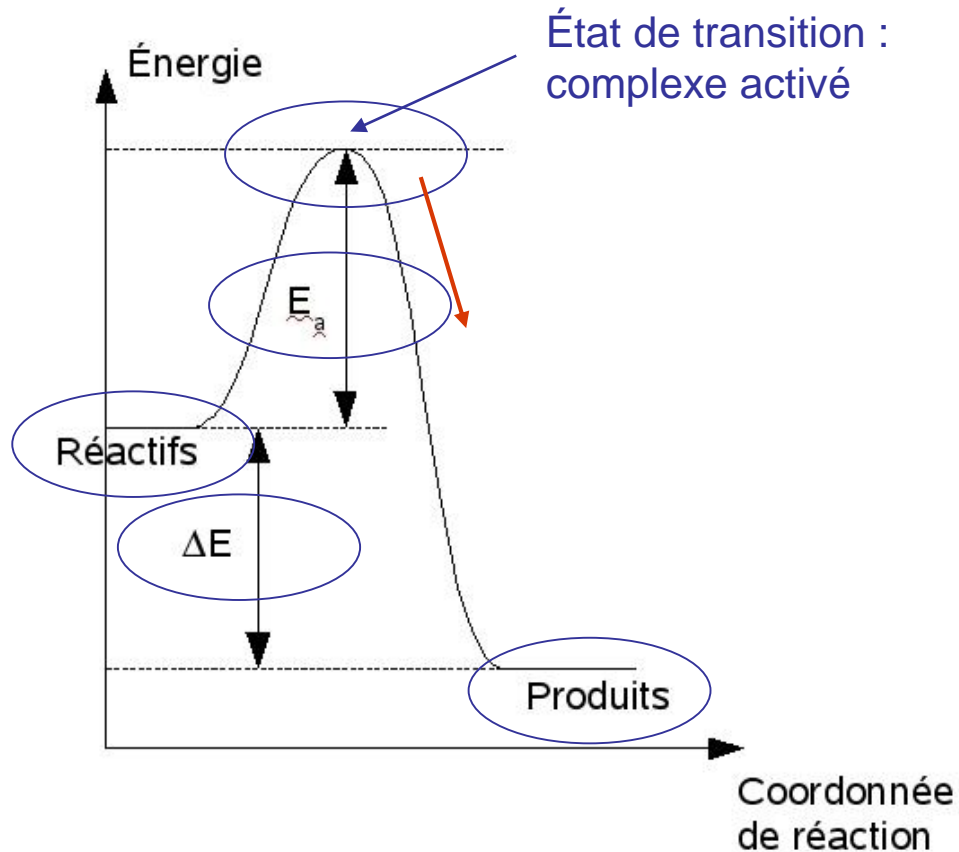
- **Réaction complexe** : suite de réactions élémentaires successives



IOH est un **intermédiaire réactionnel**, il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction.

2.1. Interprétation des paramètres : Energie d'activation

Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction élémentaire**



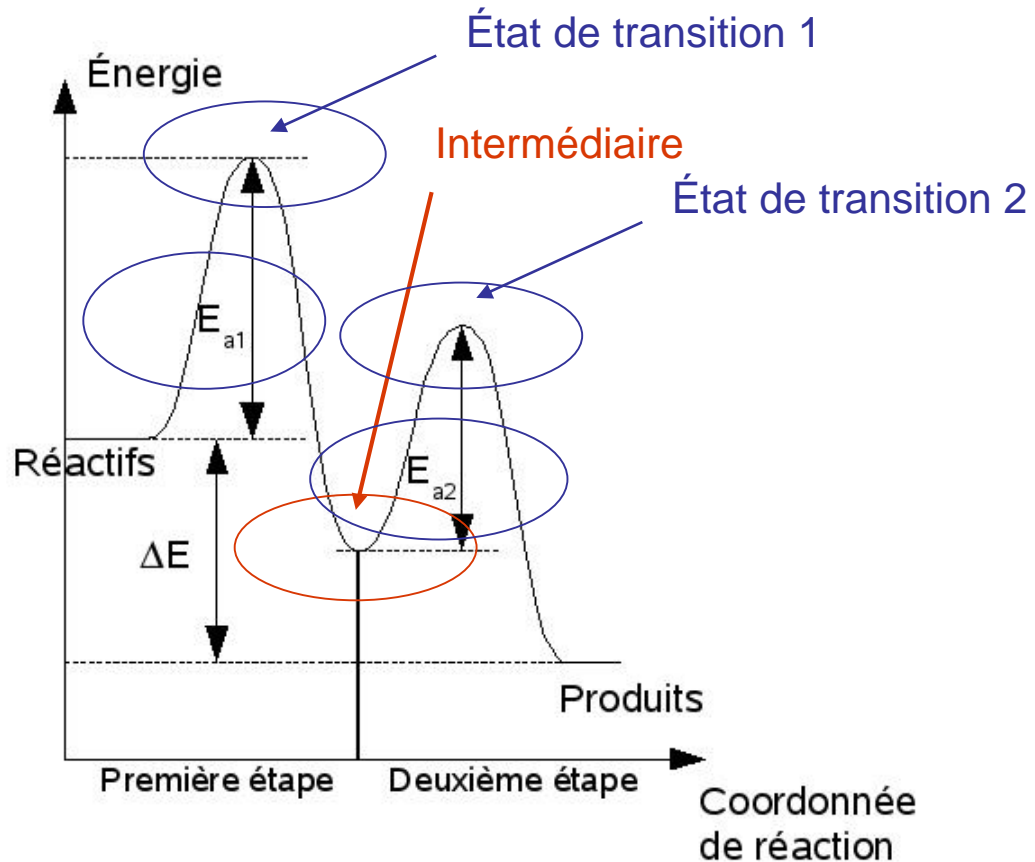
Coordonnée de réaction : coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente la progression de la réaction associée à la variation des distances interatomiques

$$\underline{\Delta E} = E_{p \text{ final}} - E_{p \text{ initial}}$$

$$= \left(\text{Somme des énergies des liaisons rompues} \right) - \left(\text{Somme des énergies des liaisons formées} \right)$$

2.1. Interprétation des paramètres : Energie d'activation (suite)

Profil de l'énergie potentielle d'une **réaction complexe** :
2 états de transition ou plus

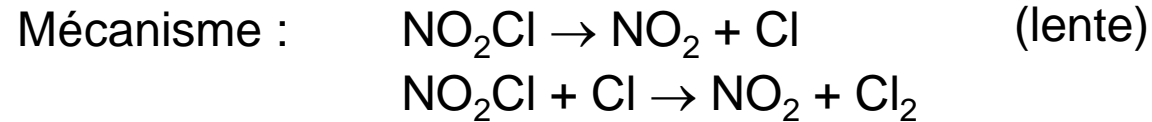


Différence entre état de transition et intermédiaire :

- Etat de transition :
Espèce imaginaire, impossible à isoler
- Intermédiaire :
Espèce pouvant être caractérisée et ayant une durée de vie

2.2. Lois de vitesse et mécanismes

2.2.1. Etape cinétiquement déterminante

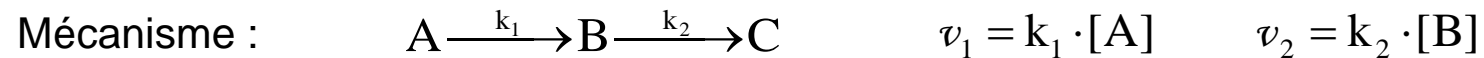


- Définition :

La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape la plus lente. Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante** de la réaction globale, impose sa vitesse aux étapes suivantes.

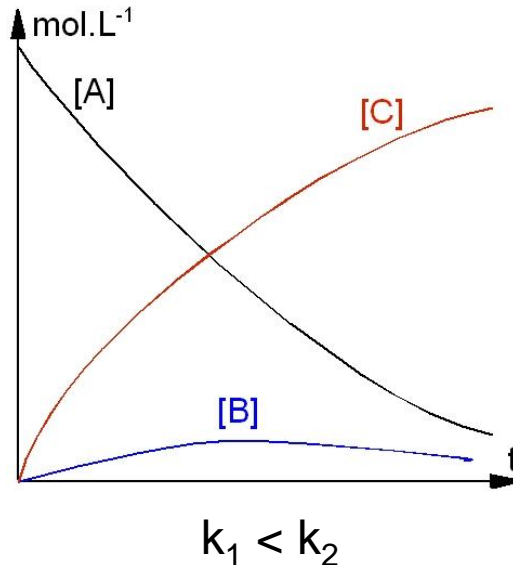
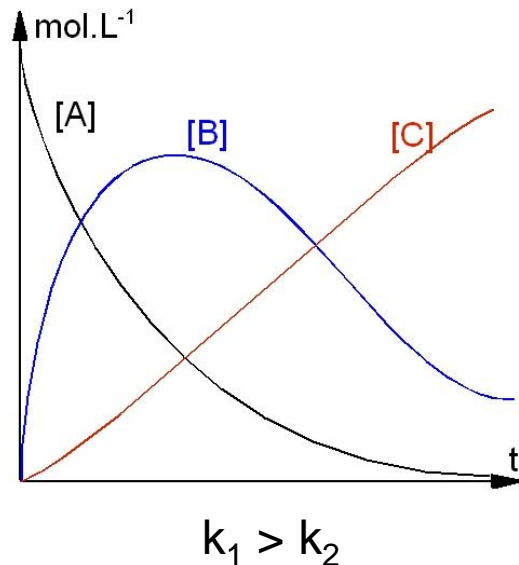
2.2.2. Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

- Premier cas : $A \longrightarrow C$



Vitesses de variation des concentrations de A, B et C :

$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1 \cdot [A] \quad \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] \quad \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2 \cdot [B]$$



Dans le cas $k_1 < k_2$:
approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) :

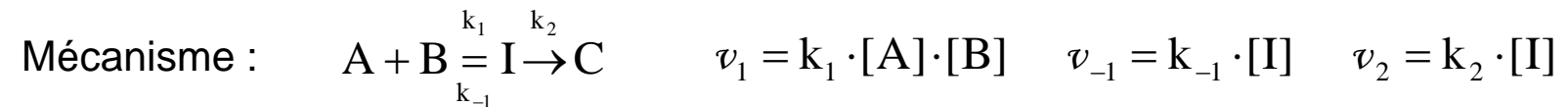
$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] = 0$$

$$k_1 \cdot [A] = k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \cdot [A] = v_1$$

2.2.2. AEQS (suite)

- Deuxième cas : $A + B \rightarrow C$ avec $k_1 \gg k_2$



A l'équilibre : $v_1 = v_{-1}$

D'où : $\frac{d[I]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [I] - k_2 \cdot [I]$

Dans l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) pour I :

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \quad \text{D'où :} \quad k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_{-1} \cdot [I] \quad \text{et} \quad [I] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A] \cdot [B]$$

La vitesse de formation de C peut alors s'exprimer par :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [I] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \cdot [B]$$

CQFR

1.
 - Loi d'Arrhenius
 - Energie d'activation

2.
 - Etape cinétiquement déterminante
 - AEQS

QCMs d'entrainement

Des QCMs d'entrainement sur l'ensemble des 4 chapitres de ce cours se trouvent à la fin du chapitre 4.

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.