

Cinétique  
chimique

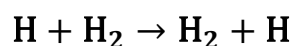
Chapitre 2

# Dynamique microscopique

## ***I - Profil énergétique d'un processus à l'échelle microscopique***

---

### **I.1 Présentation des concepts sur le choc colinéaire :**



*On utilise dans tout ce paragraphe le document 3.*

a) Présentation de la situation : il s'agit d'un modèle microscopique d'un choc. Avec les contraintes imposées (déplacement sur un axe), deux variables sont nécessaires et suffisantes pour décrire la position des trois particules.

Dessiner la situation et introduire  $d_1$  et  $d_2$  :

b) Molécule  $\text{H}_2 - \text{H}_3$  seule ( $\text{H}_1$  à l'infini) :  
Que peut-on dire de  $d_1$  dans cette situation ?

Sans la particule incidente,  $d_2$  est donc la seule variable.

Reproduire la courbe d'énergie potentielle  $E_p = f(\infty, d_2)$

Cette courbe est appelée la **courbe de Morse** d'une liaison.

- quelle est la référence choisie ici pour l'énergie potentielle ?

- que traduit le fait que la courbe soit croissante ?

- que traduit le fait que la courbe soit décroissante ?

- à quoi correspond le minimum de la courbe ?

Définir l'énergie de liaison et la longueur de liaison, et les visualiser sur la courbe.

Énergie de liaison :

Longueur de liaison :

c) Représentation de  $E_p = f(d_1, d_2)$  (fonction de deux variables) :

*Analogies avec un relief et des courbes de niveaux en géographie :*

*L'altitude, donc l'énergie potentielle de pesanteur, est une fonction de deux coordonnées d'espace.*

*On peut représenter la courbe en 3D avec l'aide d'un ordinateur.*

*Repérer les vallées, les montagnes, le col...*

*Que sont les « courbes de niveau » en géographie ?*

*Voir le deuxième graphe on l'on présente seulement les courbes de niveau.*

Ici, la situation est similaire.

On représente l'énergie potentielle en fonction de deux variables ( $d_1$  et  $d_2$ ), on obtient donc là aussi des surfaces, avec des montagnes (zones d' $E_p$  élevée = zones de moindre stabilité) et des vallées (zones d' $E_p$  basse = zones de stabilité élevée).

*N.B. Ces courbes sont simulées à partir de calculs théoriques basées sur les propriétés des liaisons.*

Muni de cet outil, on va s'intéresser à des processus microscopiques et à la façon dont l'énergie potentielle varie pendant qu'ils se déroulent.

d) Description du choc selon le chemin 1

Décrire ce qui se passe quand on parcourt le chemin 1.

Tracer la courbe  $E_p = f(\ell_1)$  où  $\ell_1$  est l'abscisse curviligne du chemin 1.

Que peut-on dire de la situation à mi-chemin du processus ?

e) Description du choc selon le chemin 2 :

Pour réaliser le passage du même état initial au même état final, on peut prendre un autre chemin... le chemin 2

Décrire ce qui se passe quand on parcourt le chemin 2.

Tracer la courbe  $E_p = f(\ell_2)$  où  $\ell_2$  est l'abscisse curviligne du chemin 2.  
Cette courbe s'appelle le **profil énergétique** du processus.

Que peut-on dire de la situation à mi-chemin du processus ? Comparer avec le chemin 1...

Lorsqu'on est dans cet état, on dit qu'on se trouve à **l'état de transition** du processus.

Définir et dessiner le **complexe activé** :

f) Déroulement d'un choc :

On « lance » l'atome  $H_1$  sur la molécule  $H_2 - H_3$  initialement à sa distance d'équilibre.

En utilisant le profil énergétique de la réaction, décrire ce qui va se passer en fonction de l'énergie cinétique que possède  $H_1$  au début du processus.

Définir l'énergie potentielle d'activation  $E_{p_a}$ .

Hypothèse 1 :  $E_c < E_{p_a}$

Comment qualifie-t-on le choc ?..

Hypothèse 2 :  $E_c > E_{p_a}$

Comment qualifie-t-on le choc ?..

Conclusion :

Pour qu'un choc soit réactif, il faut que le système possède initialement assez d'énergie cinétique pour dépasser la « barrière » de potentiel.

L'énergie potentielle d'activation, qui mesure la « hauteur de cette barrière » est donc un paramètre essentiel à connaître pour prévoir si une réaction est facile ou non.

## I.2 Généralisation à un événement microscopique quelconque

*Dans ce paragraphe, on consulte le document 4.*

Dans le paragraphe précédent, le processus étudié était purement symétrique (réactifs équivalents aux produits)... c'est un cas d'école, sans intérêt pratique.

Les « chocs » intéressants sont bien entendus ceux où les réactifs et les produits sont différents ! (voir le choc de l'exercice 11...)

Dans ce cas, le profil énergétique n'est plus symétrique, et il se présentera comme on le voit dans l'une ou l'autre des situations en haut du document 4.

Les deux paramètres les plus importants que l'on tire d'un profil énergétique sont :

a) L'écart  $\Delta E = E_p(P) - E_p(R)$ , qui contient une information

**thermodynamique** sur la réaction ;

b) L'énergie potentielle d'activation  $E_{p_a}$ , qui contient une information

**cinétique** sur la réaction.

### a) Aspect thermodynamique = position relative des réactifs et produits = critère de stabilité énergétique

Si  $E_p(P) < E_p(R)$ , cela signifie que      est plus stable que

*(ce qui peut être dû au fait que les liaisons sont plus fortes dans les entités de P que dans celles de R, ou que P est mieux solvatoé etc...)*

Dans ce cas, on dit que la réaction est « exothermique ».

Expliquer pourquoi :

Si  $E_p(P) > E_p(R)$ , cela signifie que      est plus stable que

... et dans ce cas, on dit que la réaction est « endothermique ».

## b) Aspect cinétique = l'énergie potentielle d'activation

### Quelques définitions :

N.B. A priori, pour un processus quelconque, il y a un très grand nombre de paramètres, longueurs et angles, pour décrire la position de tous les atomes impliqués :  $E_p = f(d_1, d_2, d_3, \alpha, \beta, \dots)$ . On ne peut pas faire une représentation d'un graphe avec autant de dimensions ! Mais le principe est le même : entre les états « Réactif » et « Produit », il existe un chemin passant par un minimum d' $E_p$ , c'est à ce chemin dont on s'intéresse et on dessine alors le profil énergétique correspondant.

Les définitions suivantes doivent être connues par cœur :

- On appelle **coordonnée de réaction** la projection de toutes les coordonnées d'espace en une seule abscisse curviligne, qui représente le déroulement de la réaction passant par le col d'énergie potentielle.
- On appelle **profil énergétique** la courbe  $E_p = f(\text{C.R.})$
- On appelle **état de transition** (noté  $\ddagger$ ) l'état du système lorsqu'il se trouve au col de potentiel (au sommet de la barrière de potentiel).
- L'association des atomes à l'état de transition s'appelle le **complexe activé** : le complexe activé n'a pas de durée de vie mesurable, et n'est donc pas détectable expérimentalement.
- **L'énergie d'activation microscopique** est la hauteur de la barrière de potentiel ( $E_{pa} = E_{\ddagger} - E_R$ ). C'est l'énergie cinétique initiale minimale que doivent avoir les molécules qui se rencontrent pour donner lieu à un choc réactif.

Si on la convertit en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , l'énergie potentielle d'activation  $E_{pa}$  est voisine de l'énergie d'activation  $E_a$  de la loi d'Arrhenius. C'est donc une énergie mesurable (on a appris à déterminer  $E_a$  dans le chapitre précédent).

On peut donc connaître l'énergie du complexe activé... bien que ce complexe activé ne soit pas détectable ni isolable puisqu'il n'a pas de durée de vie.



## **Pourquoi une réaction accélère-t-elle quand la température augmente ?**

*quelques éléments de théorie cinétique des gaz...*

On s'intéresse à une réaction qui se déroule en un seul choc microscopique.

Rappel :  $E_{pa}$  est une constante pour un processus donné. Un processus « facile » a une  $E_{pa}$  basse, et un « difficile » une  $E_{pa}$  élevée.

- **À très basse température**, la vitesse de la réaction tend à s'annuler : pour quelle raison ?

- **Que se passe-t-il quand la température augmente ?**

Regarder l'animation des molécules sur le fichier suivant, représentant le mouvement d'entités dans une phase gazeuse :

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie\\_cin%C3%A9tique\\_des\\_gaz#/media/Fichier:Translational\\_motion.gif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_cin%C3%A9tique_des_gaz#/media/Fichier:Translational_motion.gif)

(tiré de la page Wikipedia « Théorie cinétique des gaz ».)

Retenir : dans un gaz les particules ont un mouvement apparemment aléatoire et désordonné, appelé « **mouvement Brownien** ».

Cependant, la distribution des vitesses obéit à des lois statistiques.

Voir la page :

[http://www.unice.fr/cdiac/animations/cinetique/distribution\\_vitesse.htm](http://www.unice.fr/cdiac/animations/cinetique/distribution_vitesse.htm)

Donner l'allure de la distribution des vitesses dans un gaz à deux températures  $T_1 < T_2$  :

À retenir : lorsque la température augmente, la vitesse donc l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules augmente.

Ceci est lié à la définition même de la notion de température.

Ordre de grandeur : **L'énergie cinétique moyenne** de translation des molécules dans un gaz vaut  $\frac{3}{2}RT$ , soit **environ  $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à température ambiante.**

Prenons maintenant l'exemple d'une réaction se déroulant en un choc qui a une énergie potentielle d'activation de  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Tracer le profil énergétique de ce choc et discuter de l'effet de l'augmentation de la température :

**Conclusion :**

$E_{p_a}$  est le critère cinétique fondamental pour savoir si une réaction est « facile » ou « difficile ».

Ainsi, pour une réaction menée au voisinage de la température ambiante :

- Si  $E_{p_a}$  est de l'ordre de quelques  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou moins :

- Si  $E_{p_a}$  est de l'ordre de la centaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou plus :

- et entre les deux... :