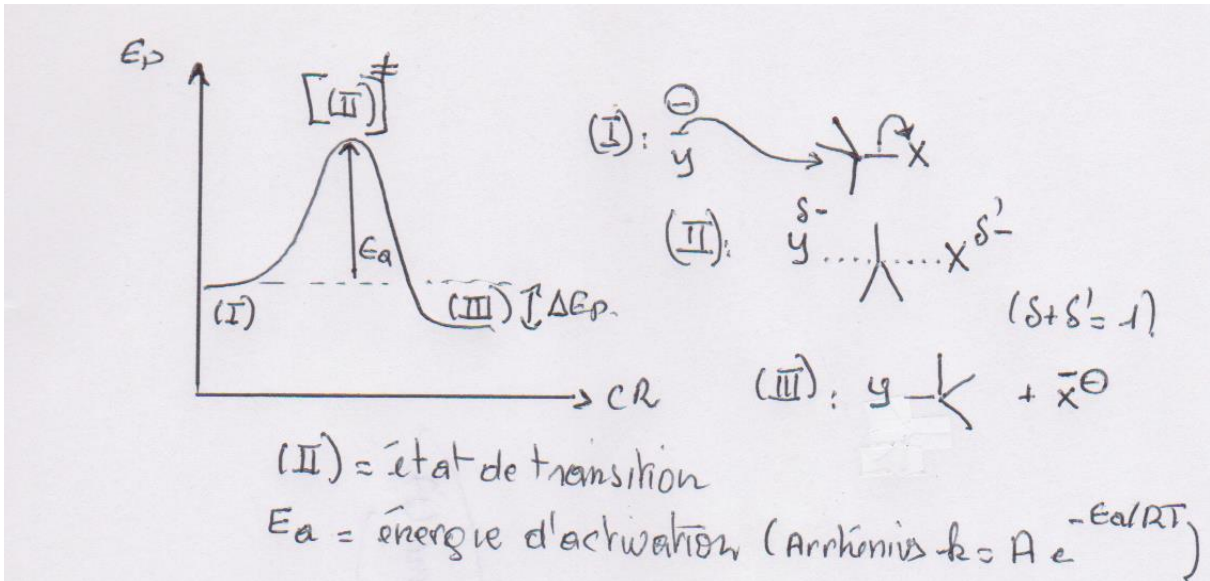
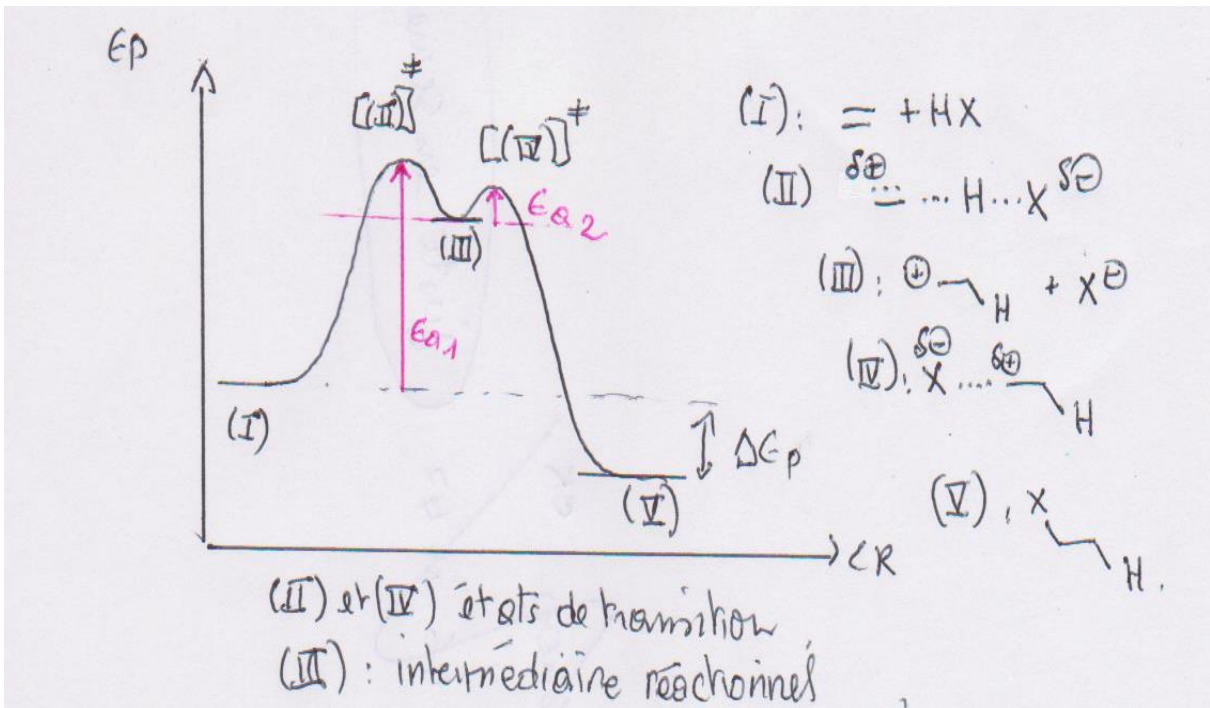


Rappels – Profils réactionnels

Cas d'une réaction élémentaire



Cas d'une réaction en deux étapes avec formation d'un intermédiaire réactionnel instable

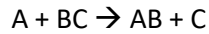


Remarque :

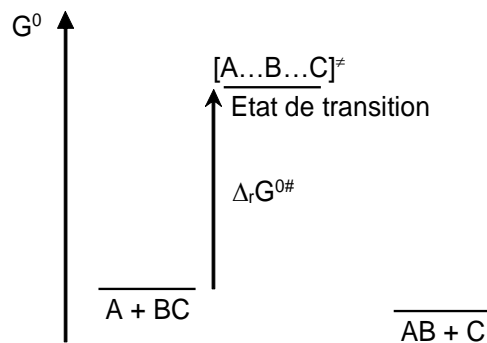
Pour être plus rigoureux, ce n'est pas l'énergie d'activation qui figure sur les profils réactionnels, mais l'énergie potentielle d'activation définie au niveau « microscopique », $\epsilon_{p(a)}$.

L'énergie d'activation (J.mol⁻¹) est définie, elle, au plan microscopique :

En considérant le système en réaction chimique suivant :



On peut représenter, au plan macroscopique, un diagramme énergétique ou diagramme d'enthalpie libre standard G^0 : la réaction fait passer d'un état initial auquel est associé l'énergie moyenne des réactifs vers un état final caractérisé par l'énergie moyenne des produits via un état de transition auquel est associé l'énergie moyenne des complexes activés :



La barrière d'enthalpie libre standard à franchir pour passer des réactifs aux produits est alors $\Delta_r G^{0\#} = \Delta_r H^{0\#} - T \cdot \Delta_r S^{0\#}$ où :

- $\Delta_r H^{0\#}$, enthalpie standard d'activation, correspond aux différences d'énergie des liaisons et des autres interactions non covalentes dues par exemple au phénomène de solvatation,

- $\Delta_r S^{0\#}$, entropie standard d'activation, correspond à la variation du désordre spatial et énergétique entre l'état de transition et l'état initial.

Si, sur l'intervalle de température considéré, $\Delta_r H^{0\#}$ et $\Delta_r S^{0\#}$ peuvent être considérés comme indépendants de la température, alors, pour une réaction en solution, on a : $E_a = \Delta_r H^{0\#} + RT$

Pour des températures inférieures à 300 K, on pourra considérer que $E_a \approx \Delta_r H^{0\#}$