

The background features abstract, overlapping geometric shapes in various shades of green, ranging from light lime to dark forest green. The shapes are primarily triangles and polygons, creating a dynamic, layered effect. The text is centered in a clean, sans-serif font.

Suivi temporel et modélisation macroscopique

SOMMAIRE

- ▶ Choix de la méthode pour suivre l'évolution d'un système
- ▶ Titrages des solutions **Exemple 1**
 - ▶ **Vitesse de consommation et formation**
 - ▶ Détermination expérimentale des vitesses
- ▶ Mesures spectrophotométriques **Exemple 2**
 - ▶ Suivi et détermination des vitesses de consommation et formation
- ▶ Autres mesures physiques
- ▶ **Définition de la vitesse de réaction**
- ▶ De quoi dépend la vitesse de réaction? **Exemple 3**
- ▶ Facteur 1 : la concentration
 - ▶ Détermination de l'ordre dans le cas d'un seul réactif **Exemple 3**
 - ▶ **Méthode différentielle**
 - ▶ **Méthode intégrale**
 - ▶ Autre exemple des deux méthodes suivi par conductimétrie **Exemple 4**
 - ▶ **Principe de dégénérescence de l'ordre** dans le cas de plusieurs réactifs **Exemple 2**
- ▶ Facteur 2 : la température **Exemple 3**

Choix de la méthode pour suivre l'évolution d'un système

A partir de titrages :

➤ Réaction de dosage oxydo-réduction

- Réduction MnO_4^- par oxalate
- Oxydation I^- par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou H_2O_2
- Décomposition de H_2O_2

Dosage des réactifs ou produits

➤ Réaction de dosage pH-métrique, complexométrique, par précipitation...

À partir de mesures physiques :

➤ Composés colorés : spectrophotométrie

- Oxydation I^- par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou H_2O_2
- Réduction MnO_4^- par oxalate
- Décomposition de l'érythrosine ou du bleu de bromophénol

X proportionnelle à la concentration des réactifs ou produits

➤ Espèces ioniques : conductimétrie

- Solvolyse chlorure tertiobutyle ou de l'acétate d'éthyle

➤ Espèces optiquement actives : polarimètre

- Hydrolyse du saccharose

Avantages : mesures en continu, *in situ*

► *La mise en œuvre des méthodes précédentes est possible au lycée.*

► *Au laboratoire, pour les réactions extrêmement rapides :*

► **Méthode par flux continu :**

https://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet_ch04/co/apprendre_ch4_02_2.html

► **Photolyse éclair**

Laser : éclair de qqs nanosecondes, femtosecondes

Étude par spectroscopie d'absorption ou d'émission

► Pour les durées d'évolution encore plus courtes, on fait appel à d'autres méthodes.

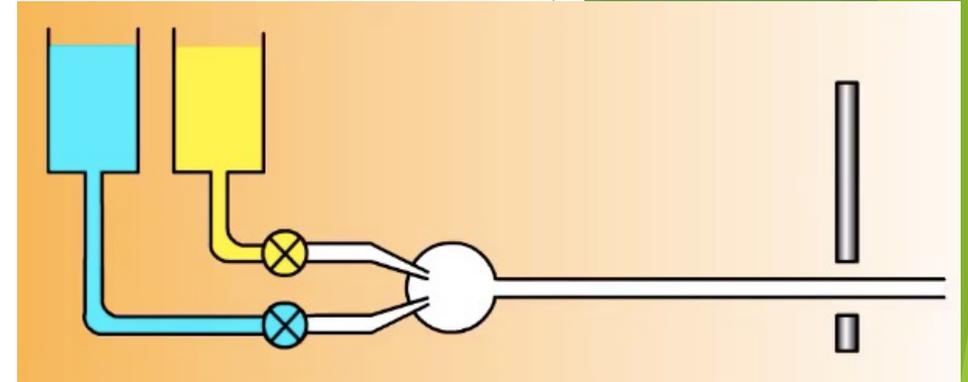
La durée d'homogénéisation est de l'ordre de grandeur de la durée d'évolution de la réaction.

Relaxation chimique :

En partant d'un état d'équilibre du système, on réalise une perturbation brutale d'un paramètre mesurable (T, P...) et on étudie le retour à l'état d'équilibre.

Méthode du flux stoppé (réactions enzymatiques très rapides)

Prix Nobel 1999 Pr. Ahmed H. Zewail pour l'étude des réactions à l'échelle de la pfemtoseconde.



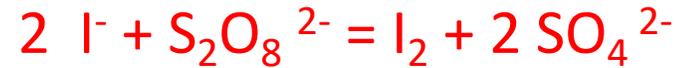
Titrages des solutions

Hypothèses :

- ▶ réaction de dosage plus rapide que la réaction étudiée.
- ▶ Réalisation une trempe et/ou dilution de la solution pour stopper la réaction étudiée.

Titrages des solutions

Exemple 1 de la réaction d'oxydation des ions iodures par le peroxydisulfate .

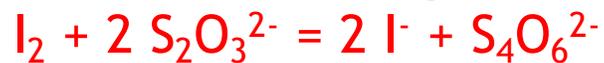


Mode opératoire en annexe.

Formation du diiode facile à doser par iodométrie.

Réaction d'oxydoréduction : dosage par la thiosulfate de potassium en utilisant l'empois d'amidon.

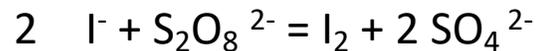
Réaction de dosage :



A l'équivalence : $n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2$
donc

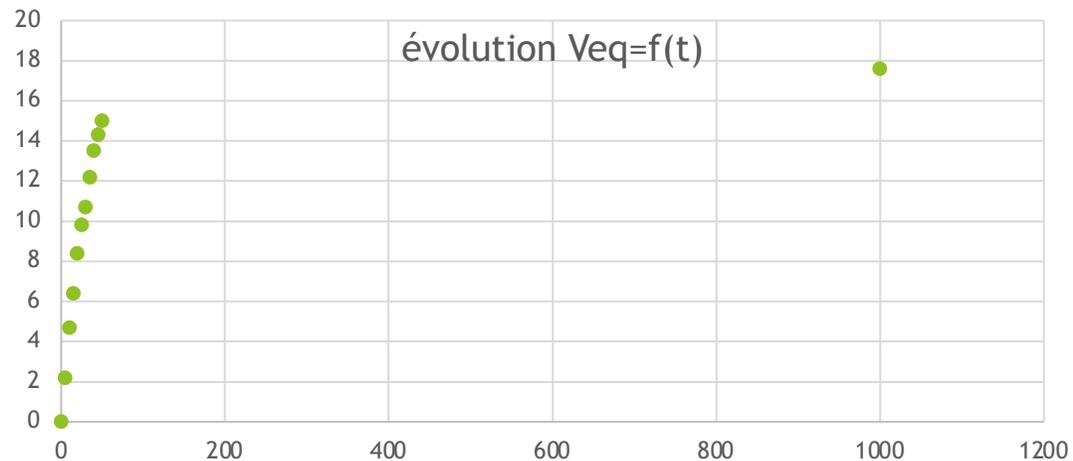
$$[\text{I}_2] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_{eq}}{2V_0}$$

Bilan de matière sur la réaction étudiée : $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{consommé}} = n(\text{I}_2)_{\text{formé}}$ car I^- en excès



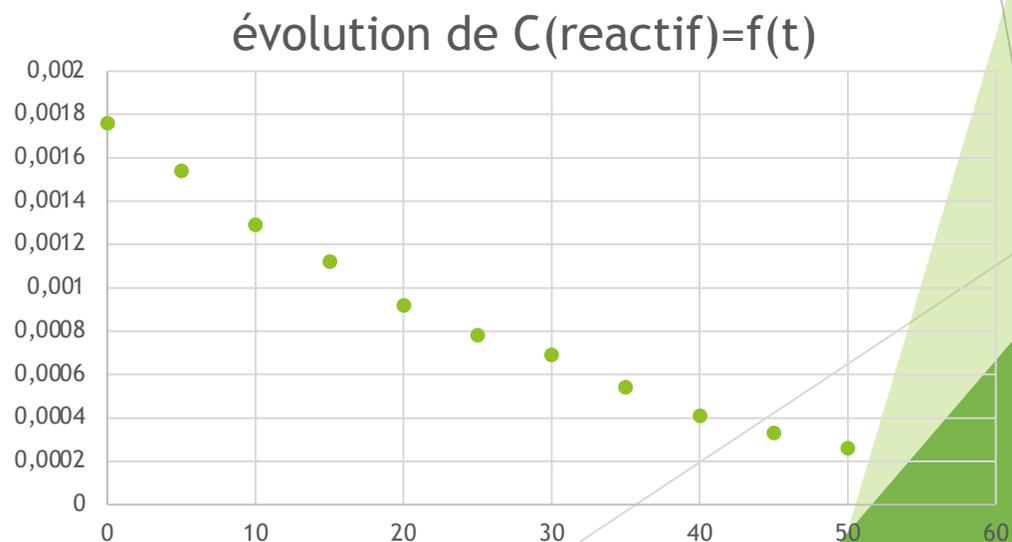
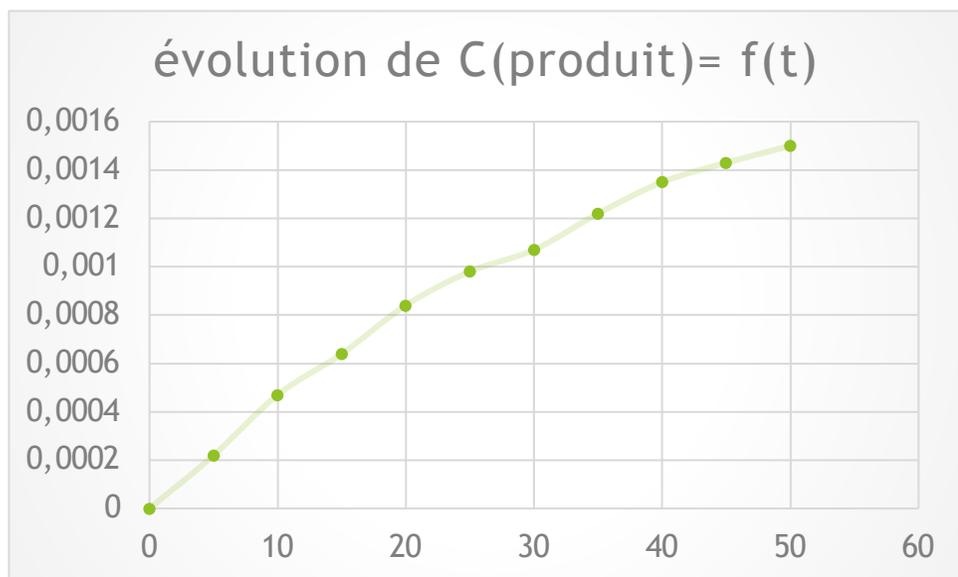
$$n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{initial}} - n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{consommé}}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{ini}} - \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_{eq}}{2V_0}$$



$$[I_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{eq}}{2V_0}$$

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_{ini} - \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{eq}}{2V_0}$$



Vitesse de consommation d'un réactif et de formation d'un produit.

Vitesse de consommation d'un réactif A : $r_A = -\frac{dn_A}{dt}$

SYSTEME FERME

Vitesse de formation d'un produit L : $r_L = \frac{dn_L}{dt}$ en mole/s

Problème : grandeur extensive qui dépend de la taille du réacteur.

Pour s'en affranchir : **vitesse VOLUMIQUE**

Réaction homogène (une seule phase) : $r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$ en **mol/L/s**

Réaction hétérogène (à l'interface) : $r_A = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt}$ en mol/cm²/s

Vitesse de consommation d'un réactif et de formation d'un produit sont **toutes les deux positives.**

Si le volume est constant :

► Consommation d'un réactif A

► Formation d'un produit L

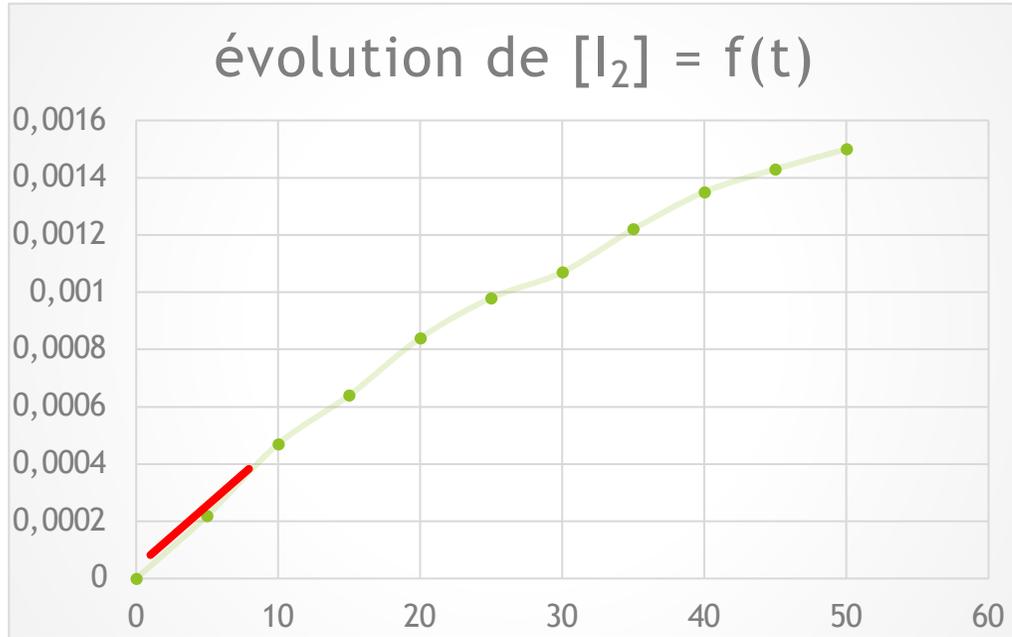
$$r_A = -\frac{d[A]}{dt}$$
$$r_L = +\frac{d[L]}{dt}$$

en mol/L/s

en mol/L/s

Détermination expérimentale des vitesses volumiques

Calcul à partir des courbes précédentes : avec Excell, pour deux points consécutifs :

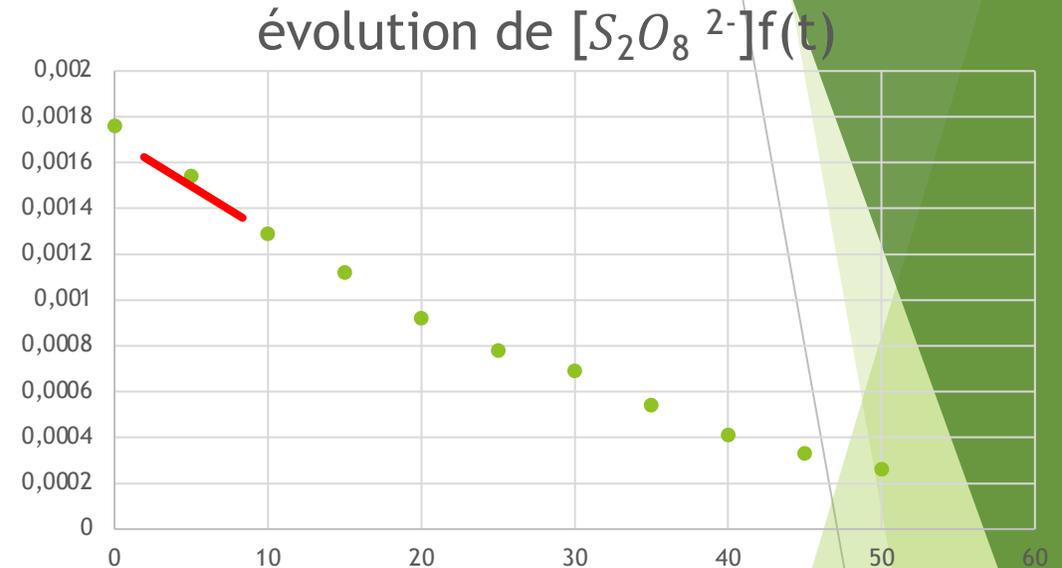


Vitesse de formation du produit : pente

$$r_{I_2} = \left(\frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1} \right)$$

Exemple à $t_2 = 5s$

$$r_{I_2} = \frac{(0,00022 - 0)}{(5 - 0)} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/s}$$



Vitesse de disparition du réactif :

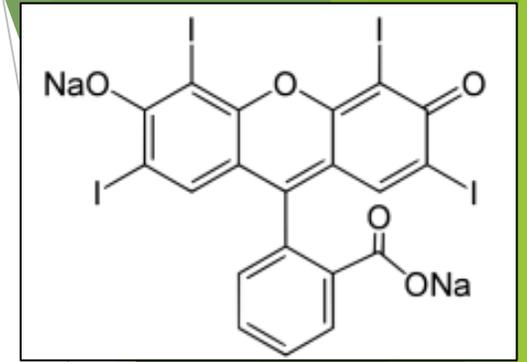
$$r_{S_2O_8^{2-}} = - \left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_2 - [S_2O_8^{2-}]_1}{t_2 - t_1} \right)$$

Exemple à $t_2 = 5s$

$$r_{S_2O_8^{2-}} = - \frac{(0,00154 - 0,00176)}{(5 - 0)} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/s}$$

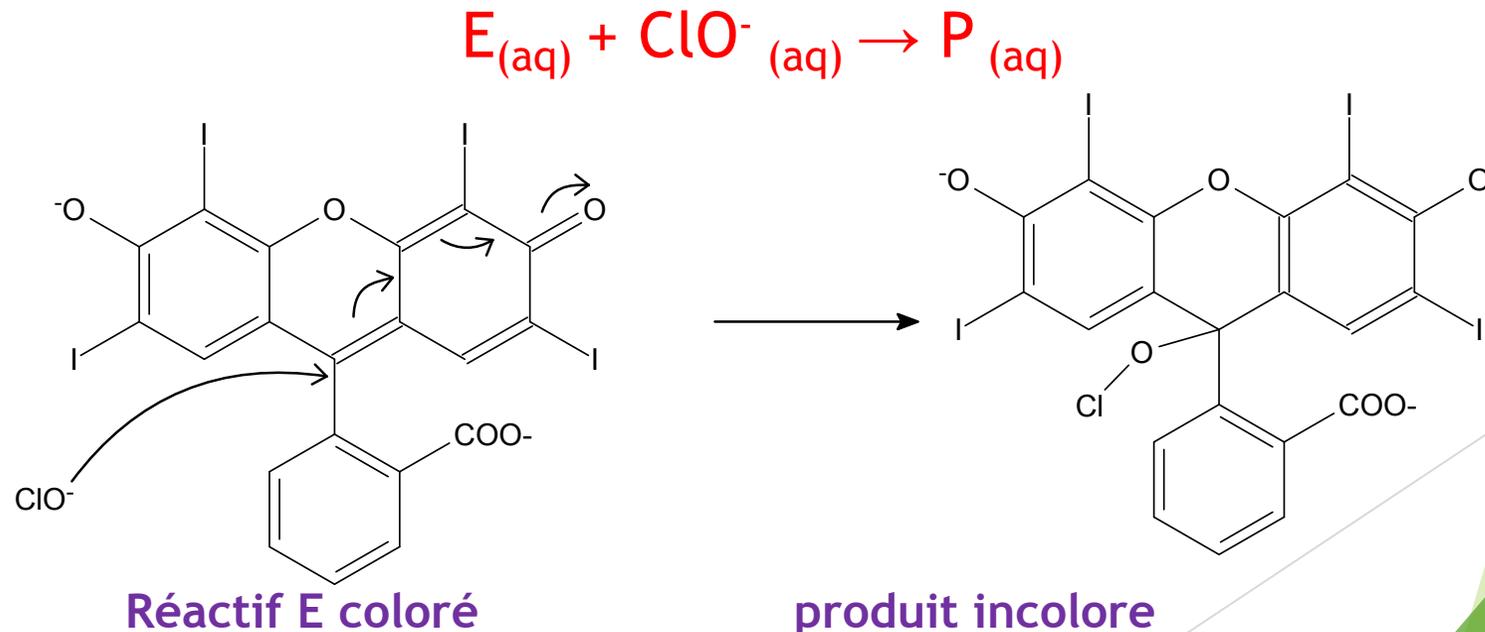
Mesures spectrophotométrique

Exemple 2 de la réaction de décomposition de l'érythrosine B.

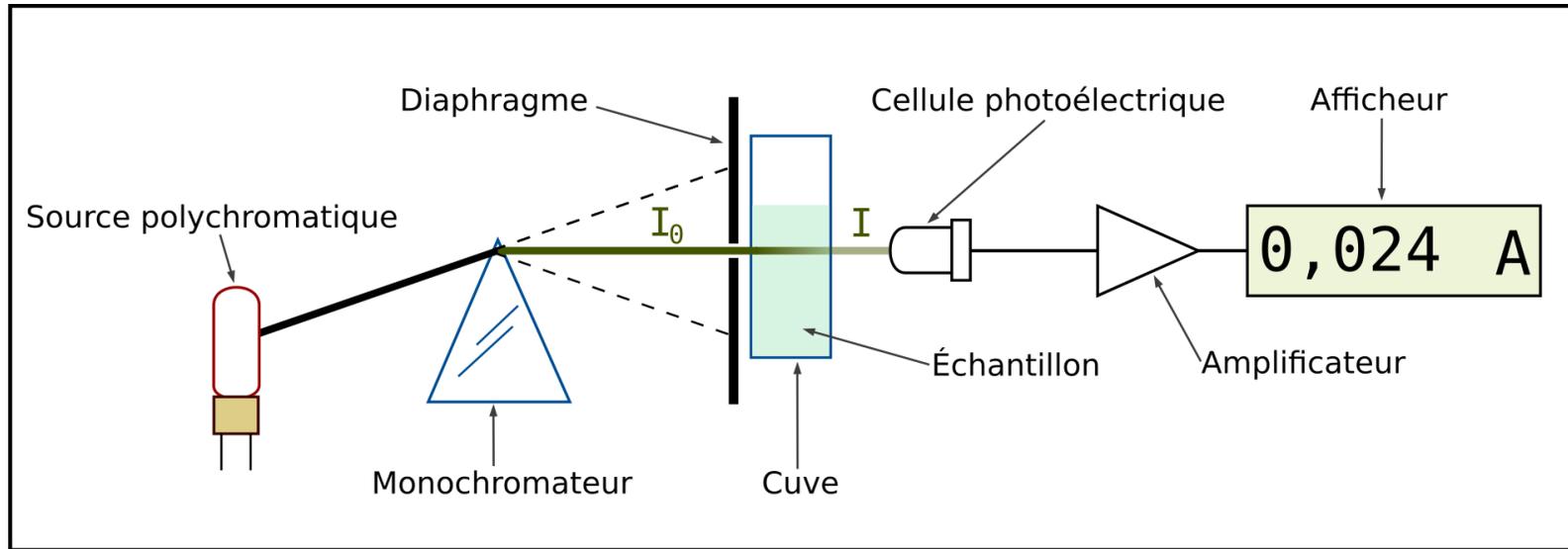


L'érythrosine B est un colorant rose utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour colorer les aliments et dans le domaine pharmaceutique (teinture de médicaments par exemple).

En milieu basique, l'érythrosine, notée E, se décolore car le produit de la réaction est incolore.



Principe du spectrophotomètre



Grandeur mesurée : **Absorbance $A = \log(I_0/I)$** sans unité

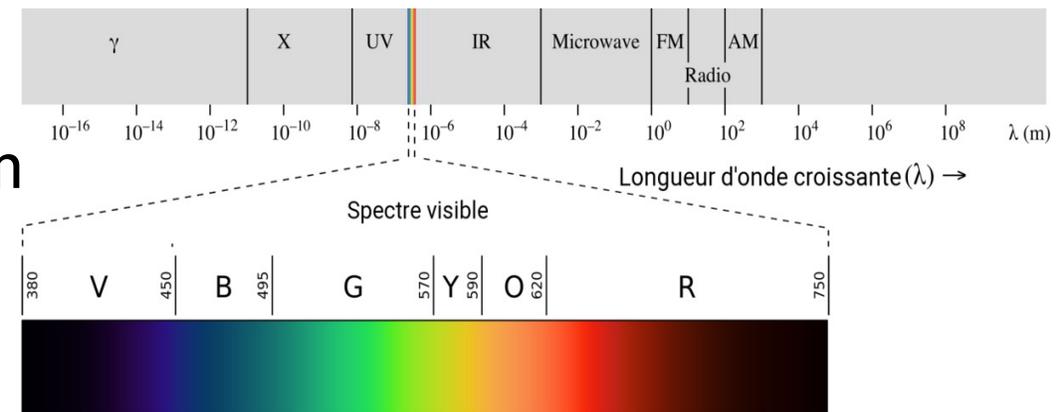
Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon.l.C$

ϵ : coefficient d'extinction molaire en L/mol/cm

l : longueur de la cuve en cm

C : concentration en mol/L

ϵ dépend de la longueur d'onde et de la température.



Spectrophotométrie

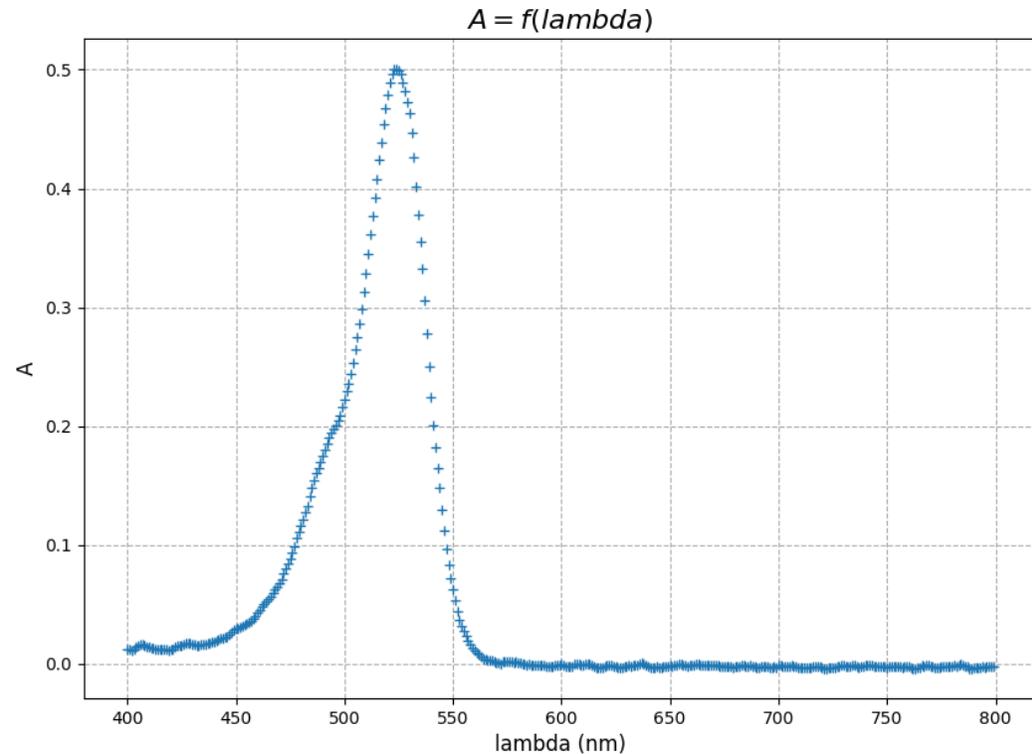
Choix de la longueur d'onde :

réalisation du **spectre de la solution**.

$$A = f(\lambda)$$

On se place au **maximum d'absorbance** de la solution pour avoir plus de précision sur la mesure.

$$\lambda = 530 \text{ nm}$$



Spectre solution E à $8 \cdot 10^{-6}$ mol/L

Loi de Beer- Lambert n'est valable que si la solution est suffisamment diluée

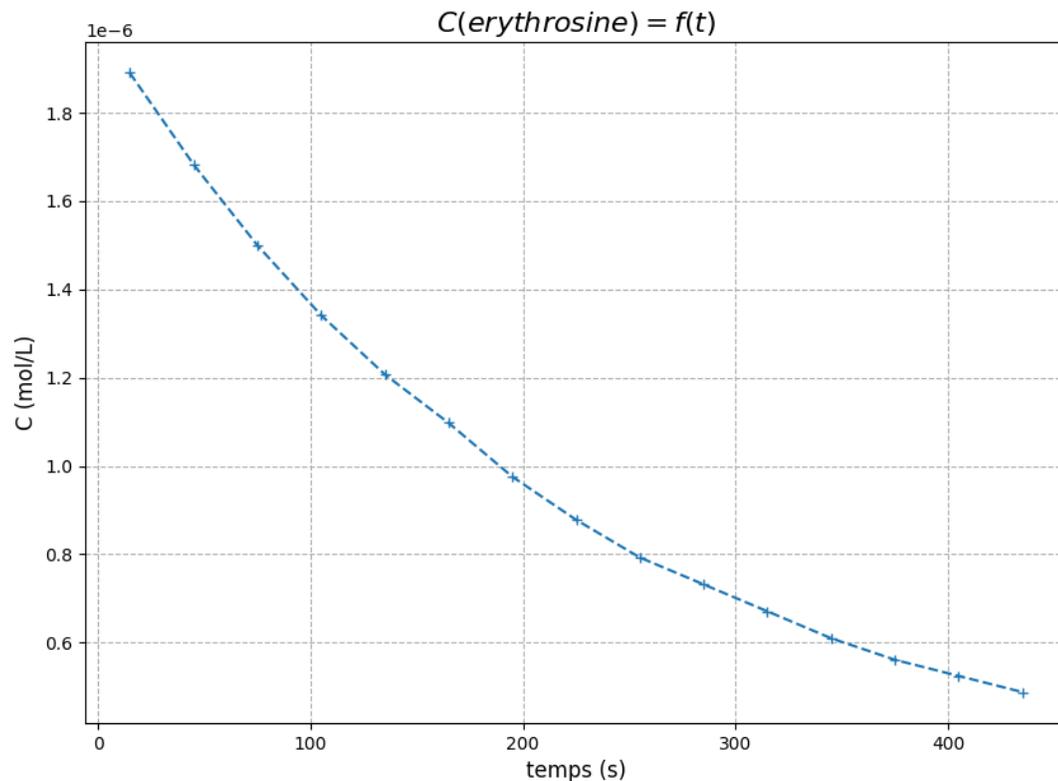
- Vérification de la loi de Beer-Lambert = **droite d'étalonnage**
- Détermination de ϵ . ici $\epsilon = 8,2 \cdot 10^4$ L/mol/cm

Suivi des concentrations en érythrosine (E) en fonction du temps

$$A = \varepsilon l [E]$$

on aura $[E] = \frac{A}{\varepsilon l}$ avec $l = 1 \text{ cm}$

$$\varepsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ L/mol/cm}$$



```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import minimize
```

```
#déclaration des variables/paramètres
myFile = 'erythrosine1.txt'
# initialisation des variables
temps = []
A = []
```

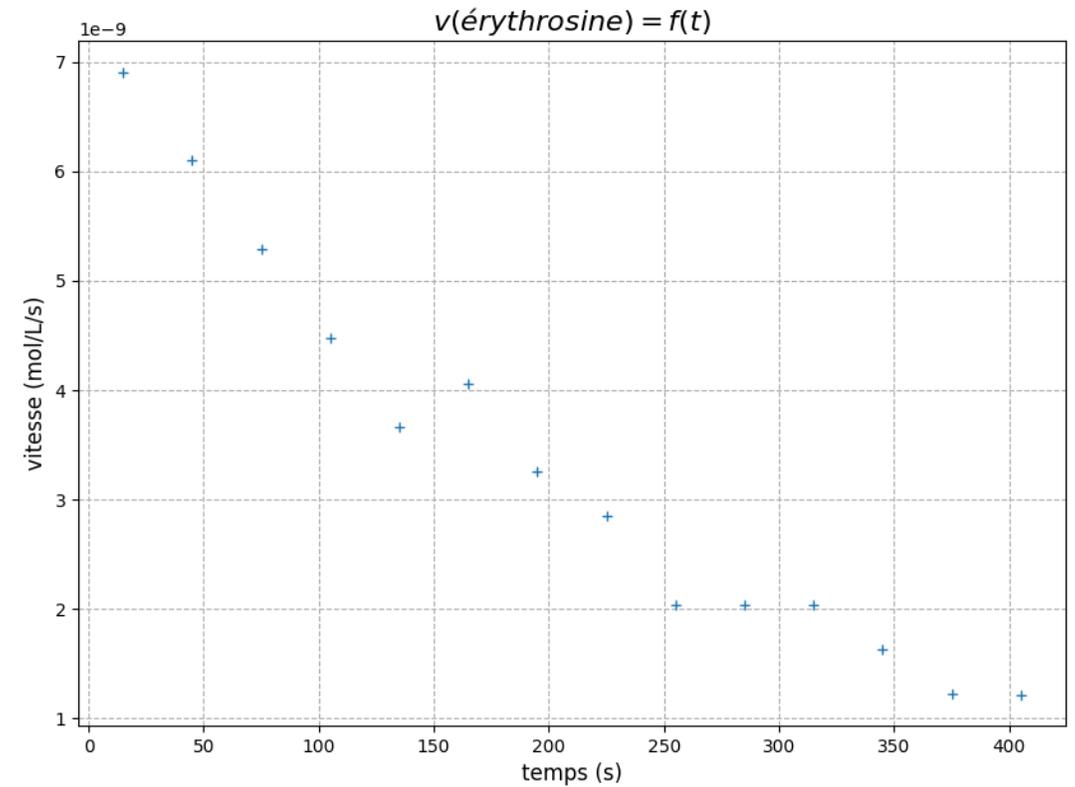
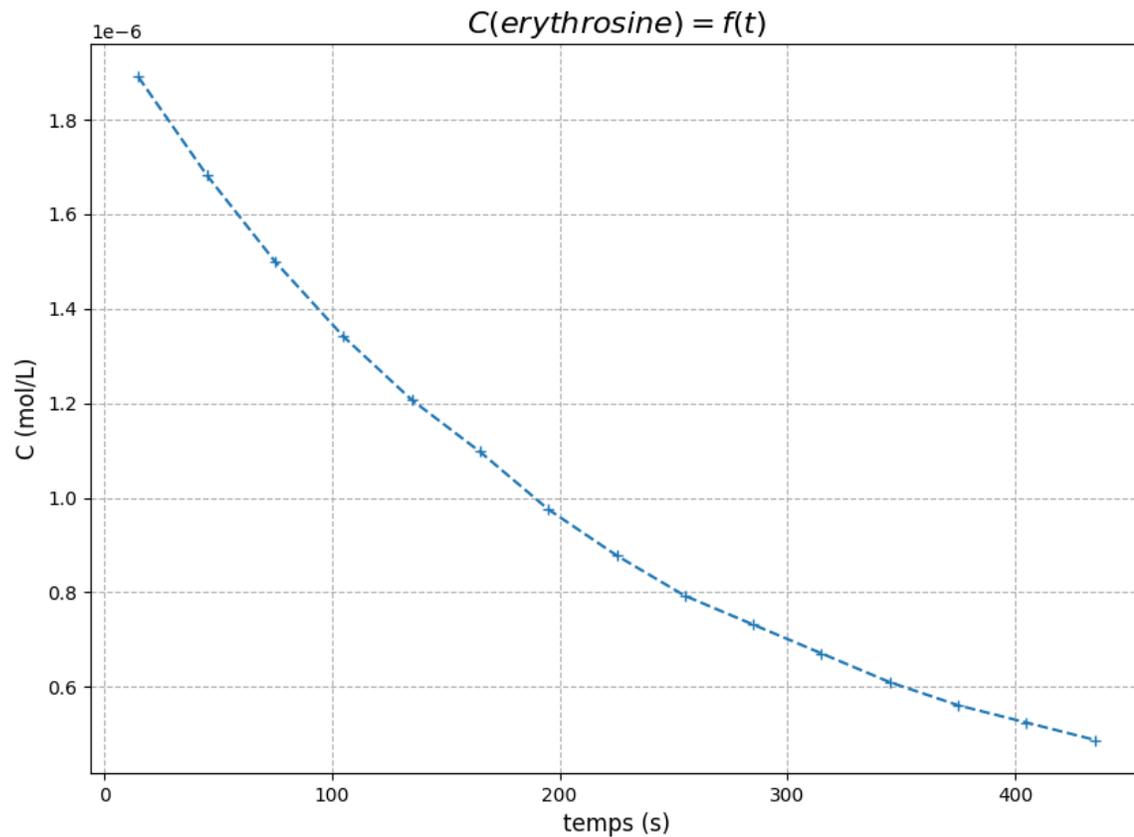
```
#lecture du fichier de données
data = open(myFile,'r')
for row in data:
    row = row.split('\t')
    temps.append(float(row[0]))
    A.append(float(row[1]))
```

```
t = np.array(temps)
A = np.array(A)
```

```
# calcul de la vitesse
Vitesse = -np.diff(A)/np.diff(t)
C=A/82000
```

Vitesse de disparition de l'érythrosine (E) en fonction du temps

$$[E] = \frac{A}{\epsilon l} \quad r(\text{érythrosine}) = \frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$$



vitesses de formation du produit

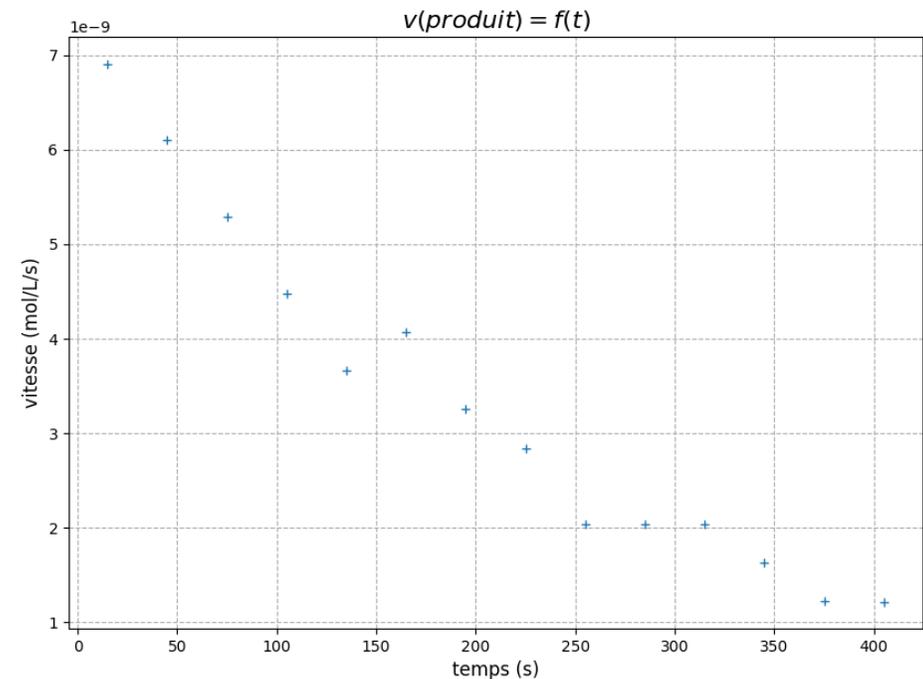
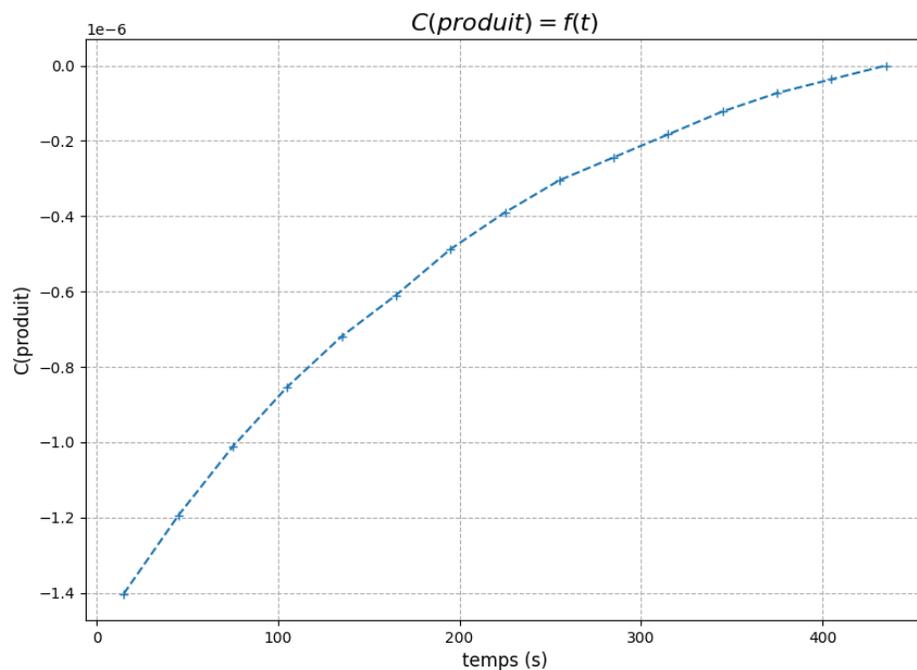
Bilan de matière sur la réaction bilan : $E_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} \rightarrow P_{(aq)}$

Ion hypochlorite en excès : $n(P)_{\text{formé}} = n(E)_{\text{consommé}}$

$$[P] = [E]_{\text{ini}} - [E].$$

$$\text{Soit } [P] = \frac{A_0 - A}{\epsilon l}$$

$$r(\text{produit}) = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{d(A_0 - A)}{dt} = \frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$$



On retrouve ici $r_{(\text{apparition } P)} = r_{(\text{disparition réactif})}$

Autres mesures physiques :

- ▶ Si une des espèces présente un pouvoir rotatoire. On peut utiliser la polarimétrie loi de Biot. **Hydrolyse du saccharose** $\alpha = f(t)$
- ▶ Si l'espèce est gazeuse : suivi de la pression du système à l'aide d'un manomètre. On étudie $P = f(t)$.

Loi des gaz parfaits $P = nRT/V$

- ▶ Si les espèces sont ioniques : utilisation de la **conductimétrie**.

Exemple : suivi saponification ou solvolysé tertio-butyle

Définition de la vitesse de réaction

Hypothèses :

Système monophasé , de composition uniforme et de volume constant.

Notons ξ l'avancement de la réaction noté $\mathbf{0} = \sum_i \bar{\nu}_i A_i$

$\bar{\nu}_i$ coefficient stoechiométrique algébrique

$\bar{\nu}_i > 0$ pour un produit

$\bar{\nu}_i < 0$ pour un réactif

Vitesse volumique de réaction :

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$



$n_i = n_{i0} + \bar{\nu}_i \xi$ d'où : $dn_i = \bar{\nu}_i d\xi$

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\bar{\nu}_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{|\nu_i|} r_i$$

$$r = \frac{1}{|\nu_i|} r_i$$

Ici $r = \frac{1}{2} r(\text{disparition } I^-) = r(\text{disparition } S_2O_8^{2-})$
 $= r(\text{apparition } I_2)$



$$r = r(\text{disparition } E) = r(\text{apparition } P)$$

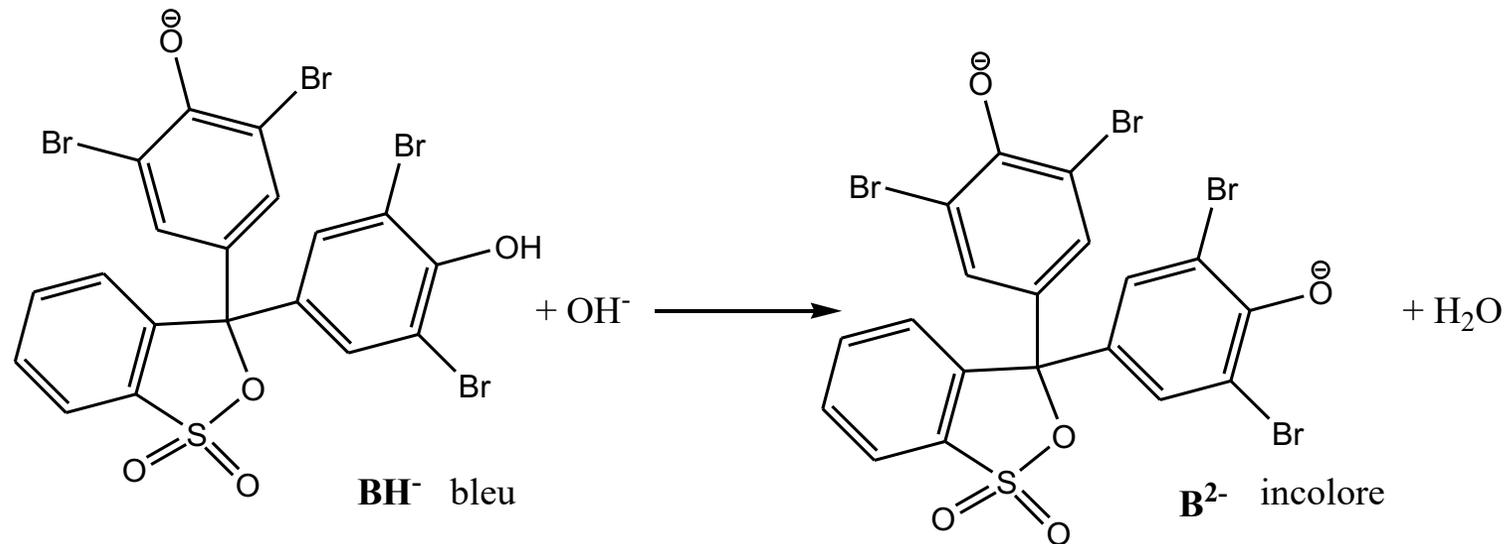
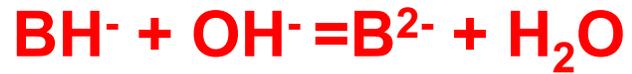
la vitesse globale de réaction :

- n'a donc de **sens qu'une fois l'équation bilan écrite.**
- est définie à un facteur multiplicatif près.

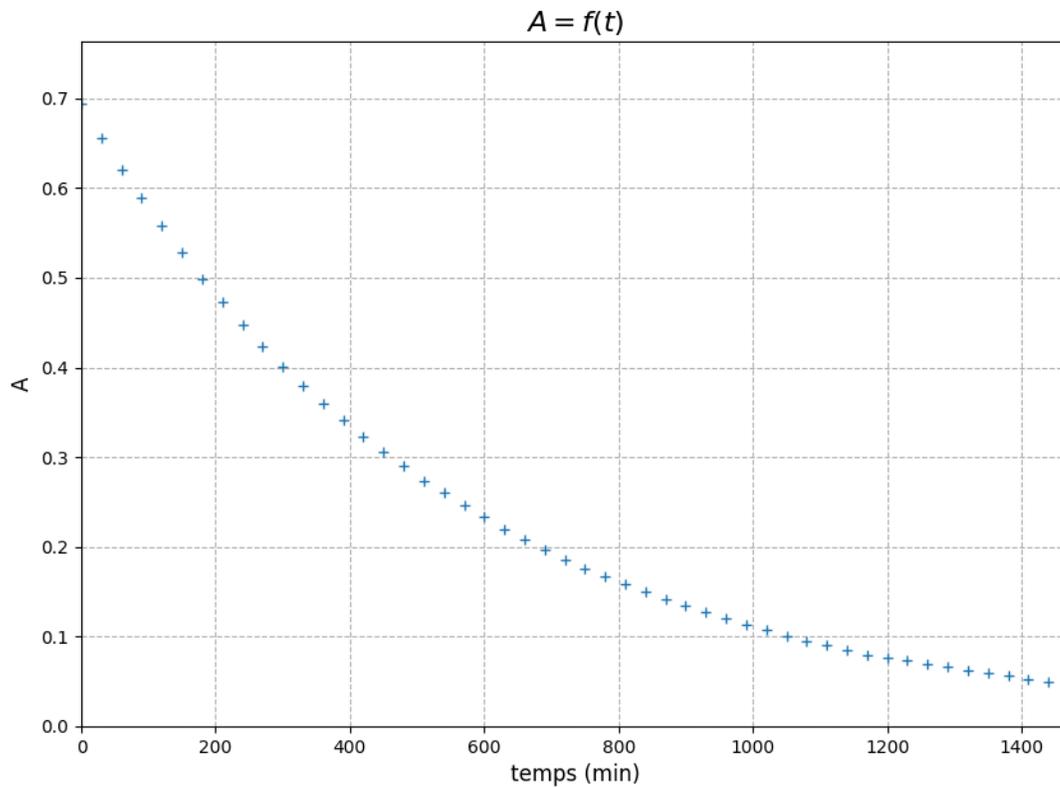
De quoi dépend la vitesse de réaction?

Exemple 3 : décomposition du bleu de bromophénol

réaction entre le bleu de bromophénol et les ions hydroxyde.



Facteur cinétique 1 : la concentration



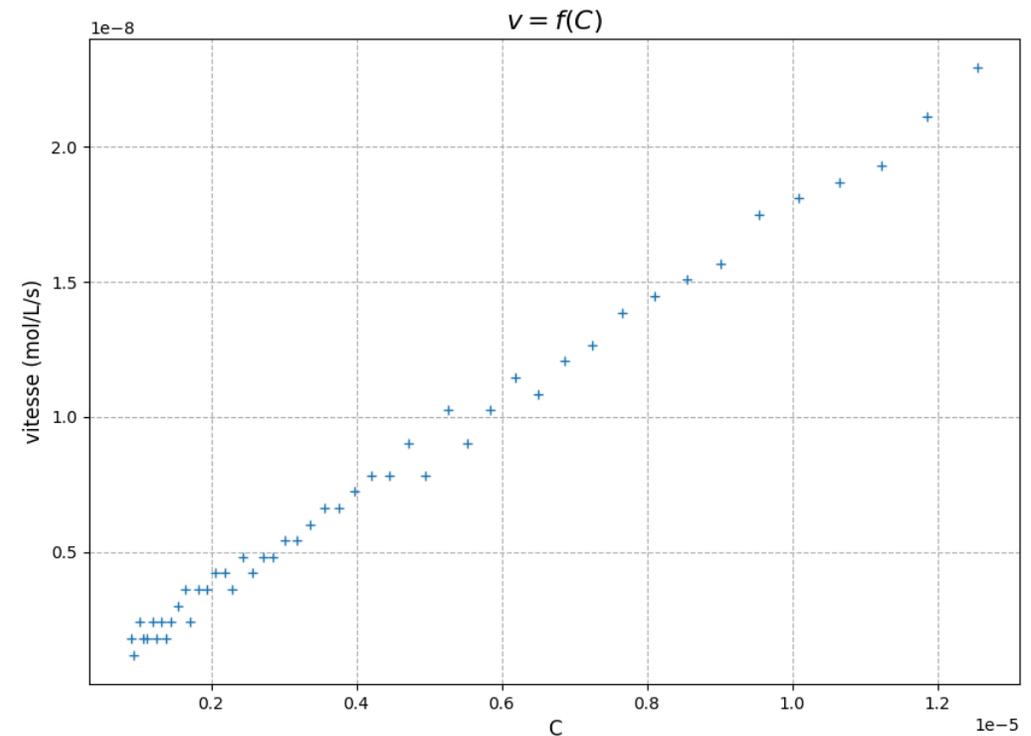
Sur cet exemple :
Vitesse proportionnelle à C ?

Concentration : $[BH^-] = \frac{A}{\epsilon l}$

Vitesse : $r = -\frac{d[BH^-]}{dt} = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$

$\epsilon l = 55300 \text{ L.mol}^{-1}$

Lien entre v et $[BH^-]$??



Définition de l'ordre d'une réaction.

Si la vitesse de réaction peut s'écrire :



$$r = k[A]^a[B]^b$$

Éventuellement $r = k[A]^a[B]^b [C]^c$ peut dépendre aussi des produits $c > 0$ autocatalyse et $c < 0$ autoinhibition

k constante de vitesse de la réaction dont l'unité dépend de a, b et c

Alors la réaction admet un ordre :

- ▶ **Ordre partiel** par rapport à A : a , par rapport à B : b ...
- ▶ **Ordre global** de la réaction $a+b+c$

Dans tous les autres cas, la réaction n'admet pas d'ordre.



Les ordres ne sont **pas toujours des entiers**...

les ordres partiels n'ont a priori **rien à voir** les coefficients stoechiométriques.

Ce sont des **grandeurs expérimentales**, mais que l'on pourra relier au mécanisme réactionnel, si on le connaît...

Quelques exemples



$$r = k [\text{I}^-] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Les ordres n'ont donc rien à voir avec les coefficients stœchiométriques.



$$r = k_0 \frac{[\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{1 + k'' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (\text{étudié par Bodenstein au début du siècle})$$

La réaction n'admet donc pas d'ordre.

$$r_0 = k_0 [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2}$$

ordre initial = 1 par rapport à H_2 et ordre initial = $\frac{1}{2}$ par rapport à Br_2 .

Les ordres ne sont pas toujours des entiers.

Détermination de l'ordre d'une réaction

Cas simple où il n'y a qu'un seul réactif : **A = produits**

On peut tracer vitesse de réaction en fonction de concentration en réactif et essayer de reconnaître la fonction...

Méthode différentielle : $r = k C^a$ $\ln(r) = \ln k + a \ln(C)$

$$\ln(r) = \ln k + a \ln(C)$$

Y X

On peut donc tracer $\ln(v)$ en fonction de $\ln(C)$: $Y = \ln k + a X$

On obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\ln k$ et de pente a l'ordre

Méthode différentielle

Exemple 3 : bleu de bromophénol

pende : 1,006

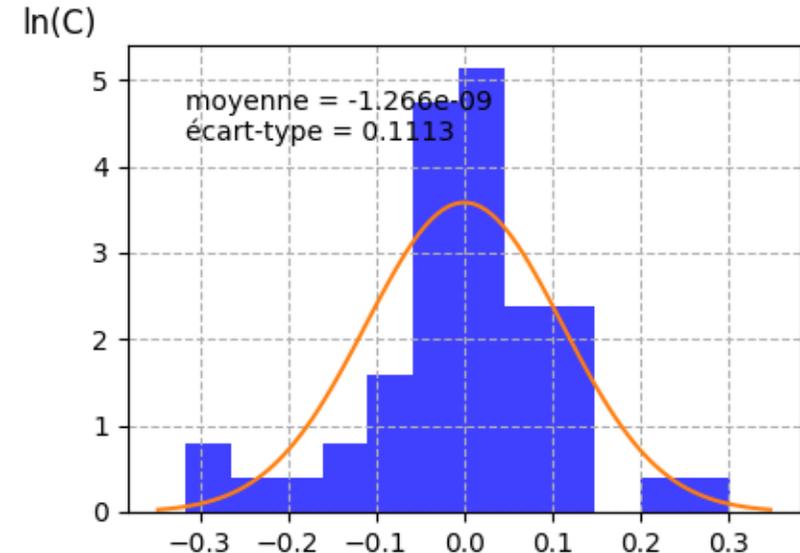
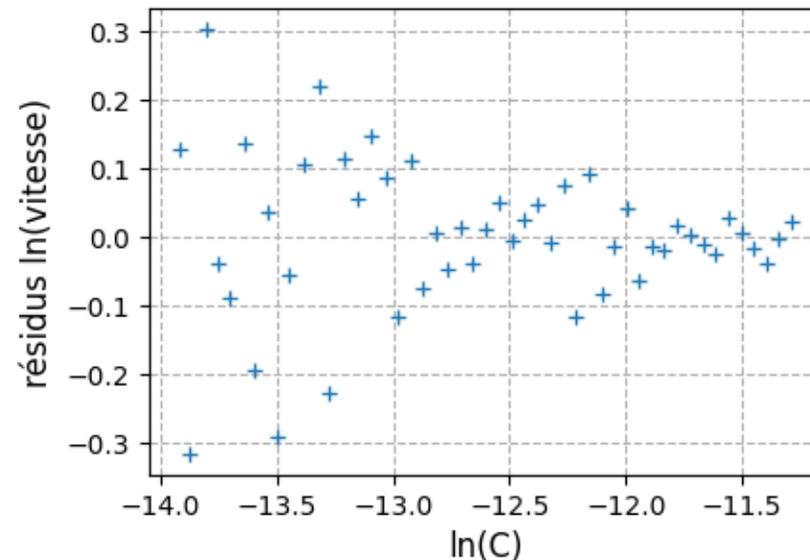
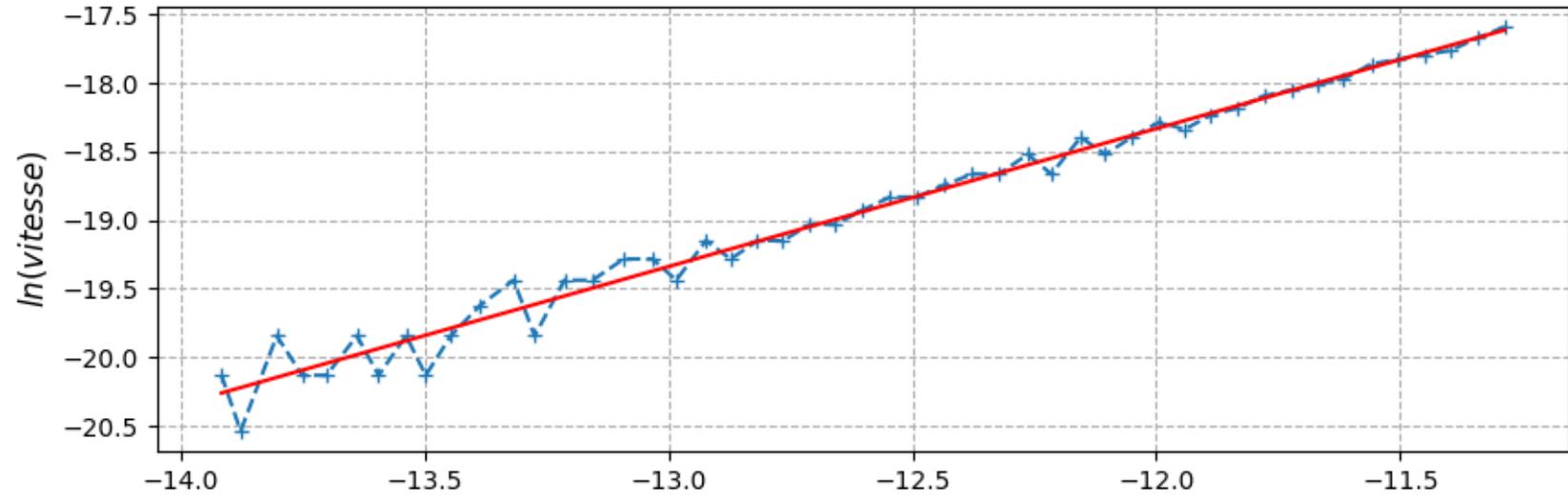
Ordre 1/BH-

Ordonnée à l'origine :
 $\ln(k) = -6,266$

$k = 1,90 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

$$r = k C$$

$$\ln(v) = f(\ln(C))$$

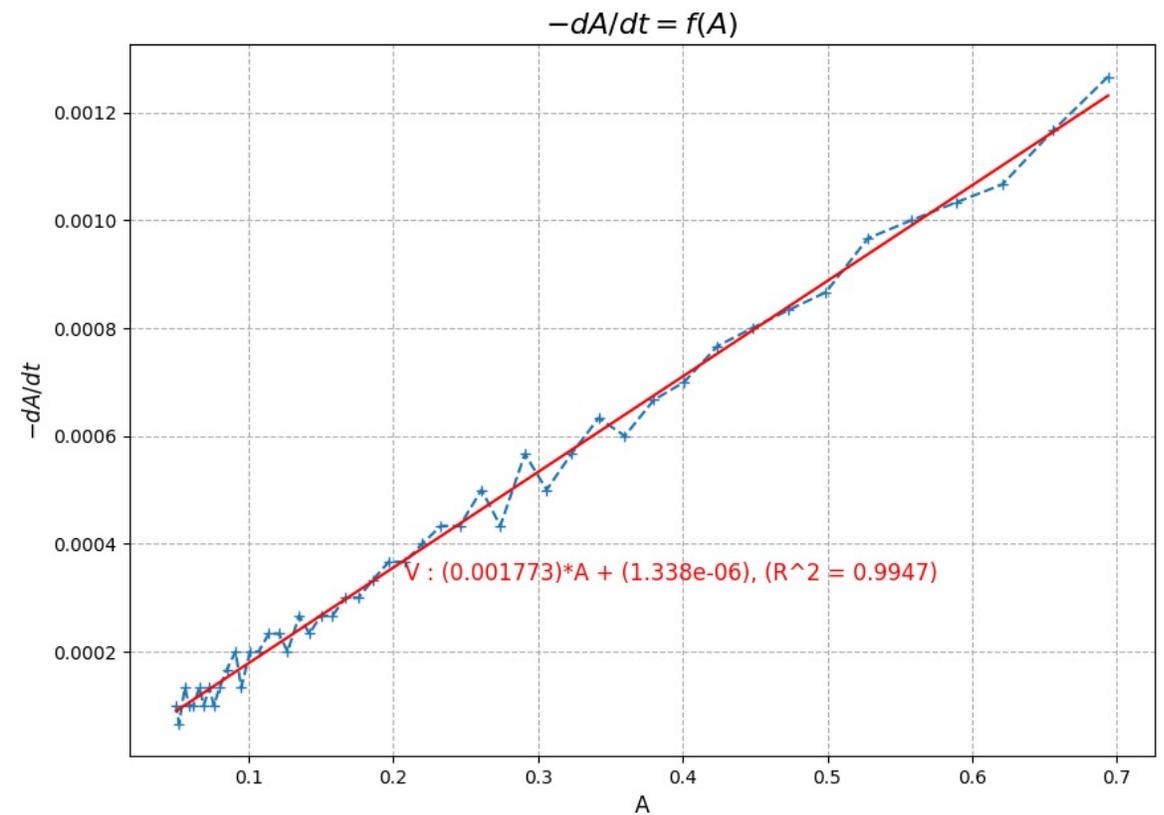
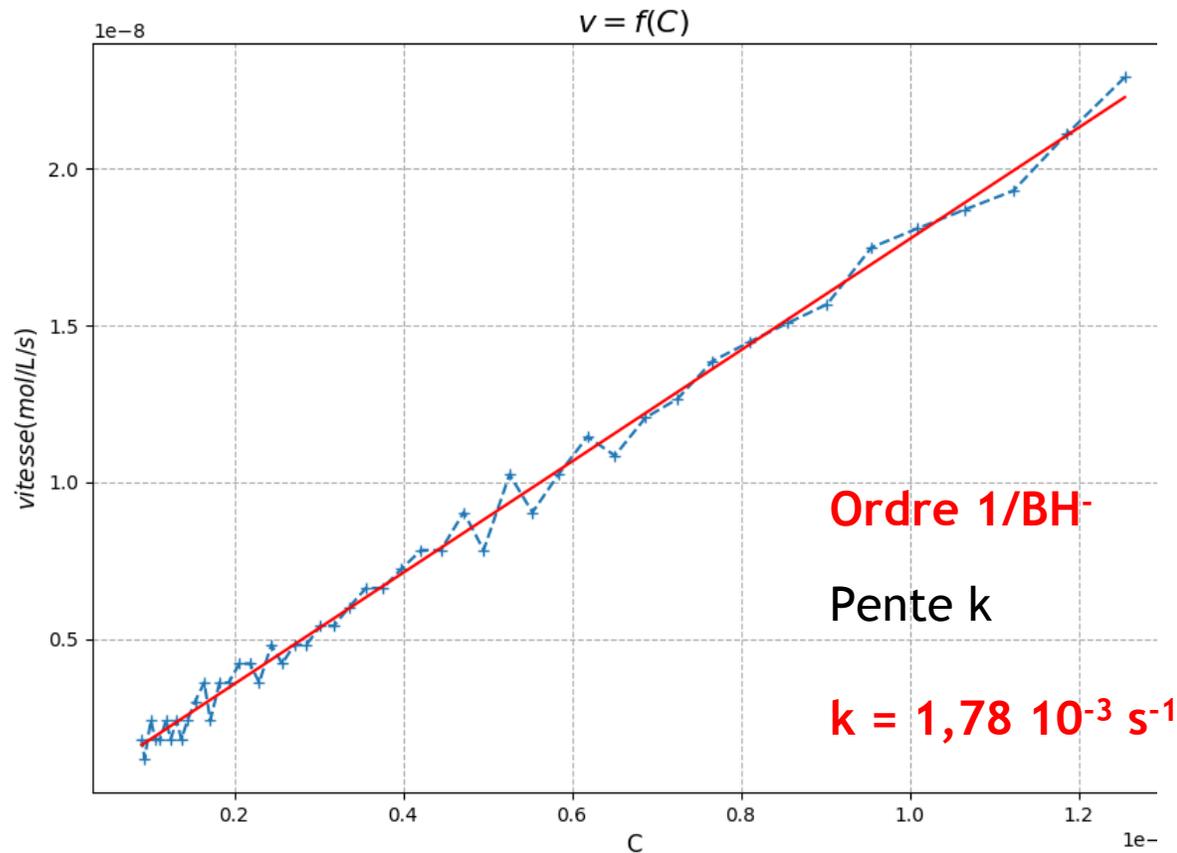


Lien vitesse et concentration

Concentration : $[BH^-] = \frac{A}{\epsilon l}$

Vitesse : $r = -\frac{d[BH^-]}{dt} = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt}$

$$r = k C \text{ \u00e9quivaut \u00e0 } -\frac{dA}{dt} = k A$$



Détermination de l'ordre d'une réaction

Cas simple où il n'y a qu'un seul réactif : **A = produits**

Méthode intégrale :

On fait **une hypothèse sur l'ordre** possible.

Dans la cadre du programme a = 1.

$r = k C$ constitue une équation différentielle qui peut être intégrée

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt = -d(\ln([A])) \text{ soit}$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{C_0}\right) = -kt$$

ou. $\ln([A]) = \ln(C_0) - k t$

pende

$$[A](t) = C_0 \exp(-kt) \quad \text{Ordonnée à l'origine}$$

On peut donc tracer $\ln C = f(t)$ pour vérifier l'hypothèse

Détermination de l'ordre d'une réaction

Cas simple où il n'y a qu'un seul réactif : **A = produits**

Méthode intégrale : On fait **une hypothèse sur l'ordre** possible.

pour $a = 0$

$$r = k \text{ donc } -\frac{d[A]}{dt} = k \quad [A](t) = C_0 - k \cdot t$$

On peut donc tracer $C = f(t)$ pour vérifier l'hypothèse

pour $a = 2$.

$r = k C^2$ constitue une équation différentielle qui peut être intégrée

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$
$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt = d\left(\frac{1}{[A]}\right) \text{ soit } \frac{1}{[A]}(t) = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$$

On peut donc tracer $1/C = f(t)$ pour vérifier l'hypothèse

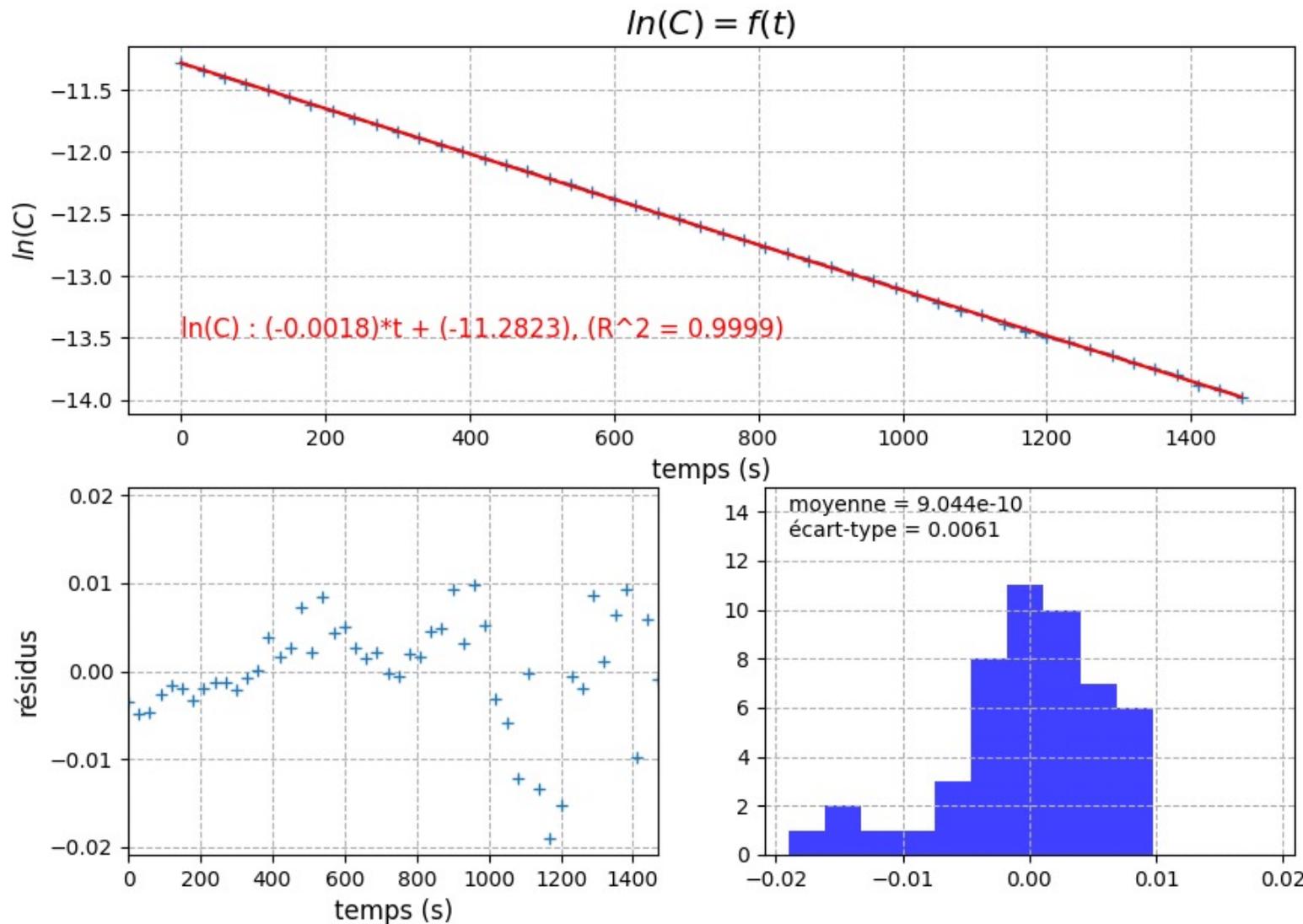
pende
Ordonnée à l'origine

Méthode intégrale

Exemple 3 : bleu de bromophénol

Hypothèse ordre 1 :

On doit tracer
 $\ln C = f(t)$ ou
 $\ln(A/A_0) = f(t)$



Ordre 1/BH- validée

Pente -k

$$k = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Ordonnée à l'origine
pour retrouver le
point initial

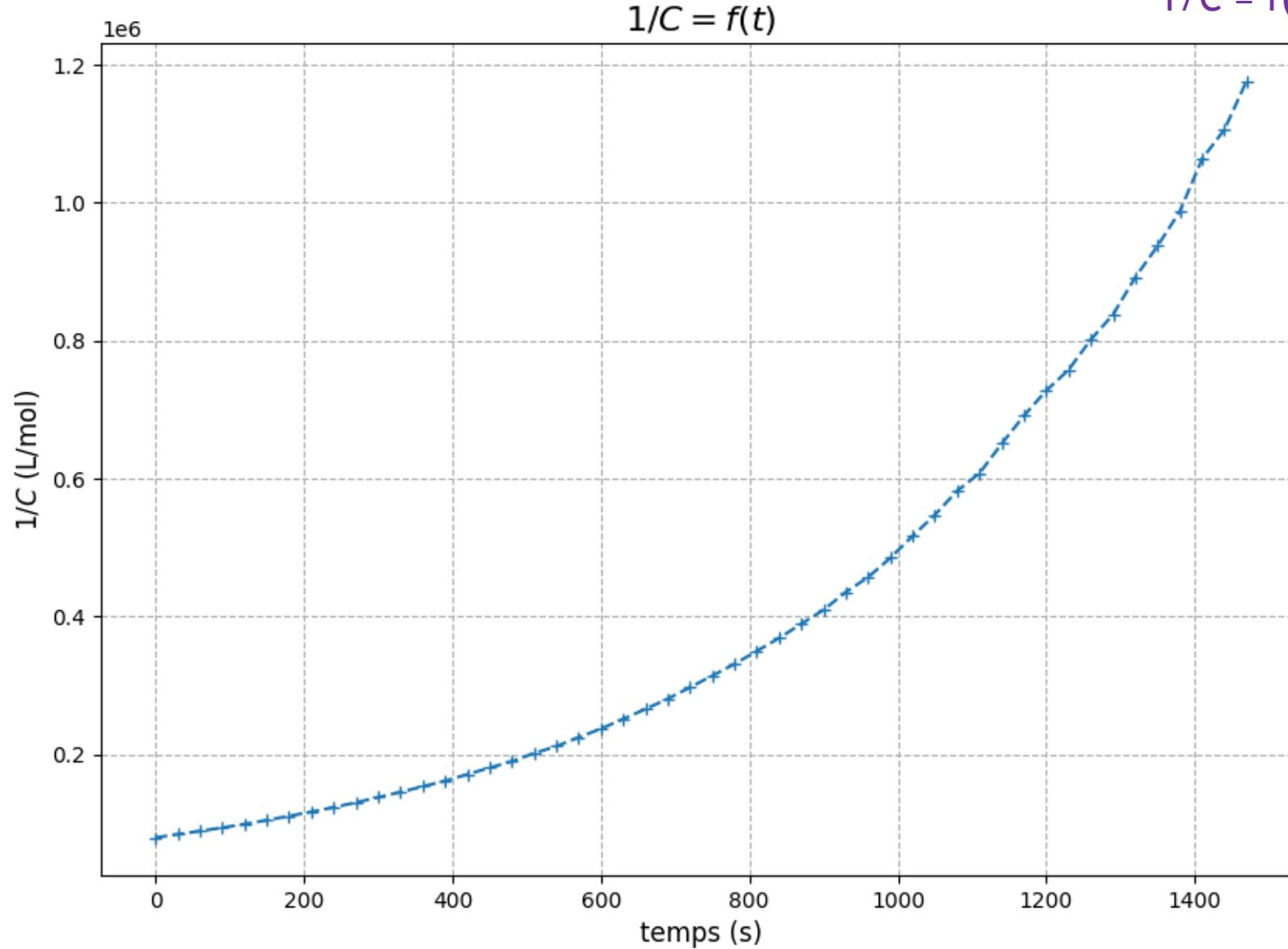
Méthode intégrale

Exemple 3 : bleu de bromophénol

Hypothèse ordre 2:

On doit tracer

$1/C = f(t)$ ou $A_0/A = f(t)$

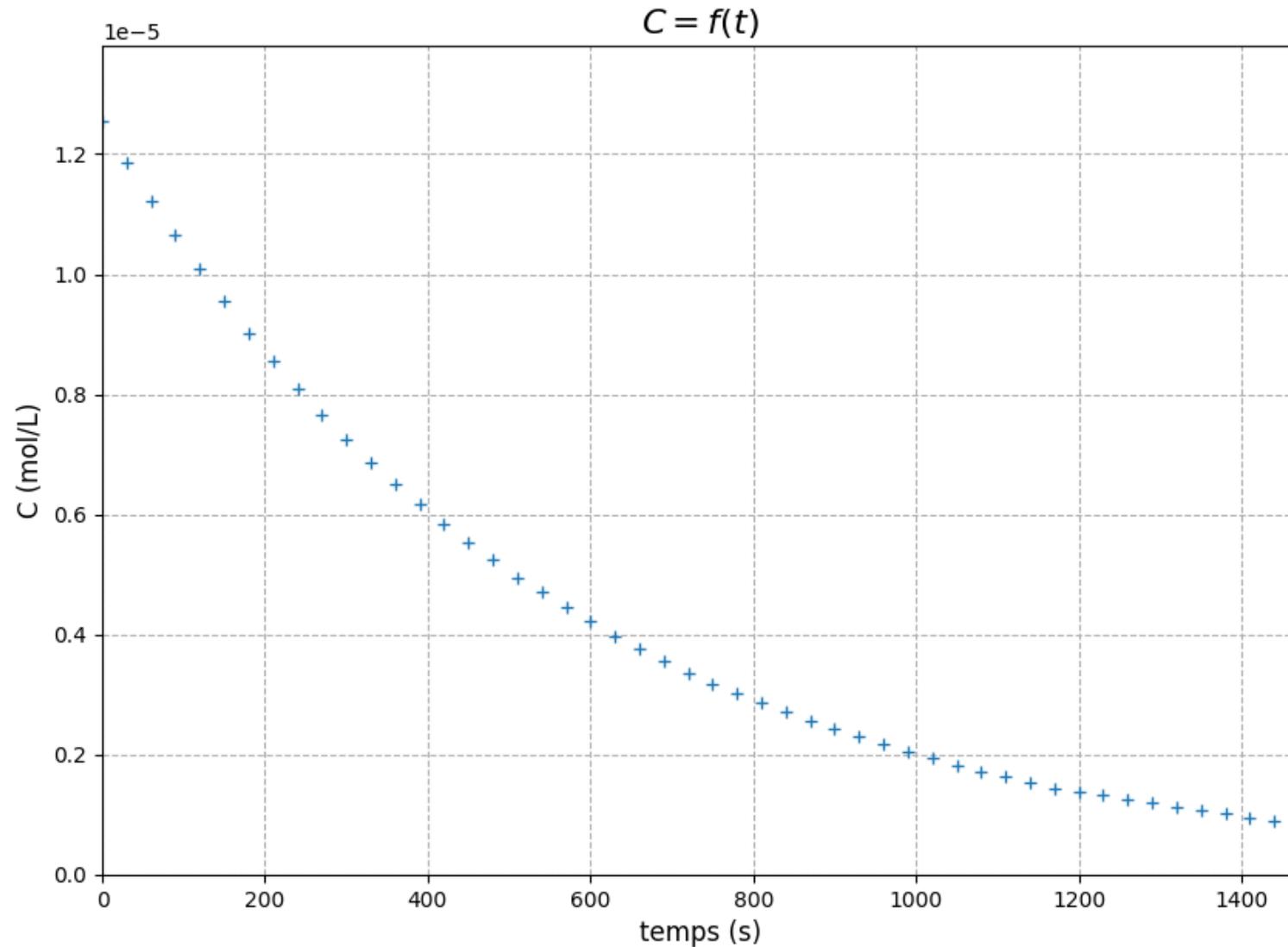


Ordre 2/BH- NON validée

Méthode intégrale

Exemple 3 : bleu de bromophénol

Hypothèse ordre 0 :
on doit tracer $C = f(t)$



Ordre 0/BH- NON
validée

Suivi de la cinétique par conductimétrie

On mesure la conductivité de la solution.

$$\sigma = \sum_{ions} \lambda_i^\circ C_i \quad \text{en S/cm} \quad \lambda_i^\circ = \text{conductivité molaire ionique } \textit{limite}$$

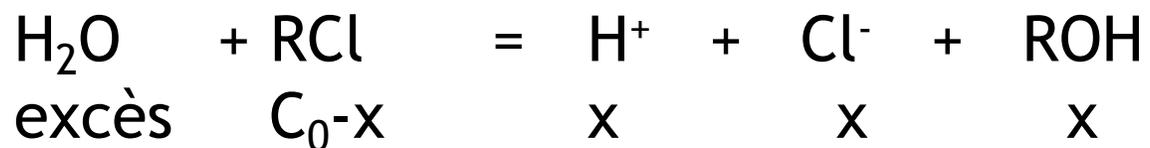
conductivité molaire ionique extrapolée pour une dilution infinie.

Exemple 4 : Solvolyse du chlorure de tertibutyle suivi par conductimétrie



On postule un mécanisme de type S_N1 :

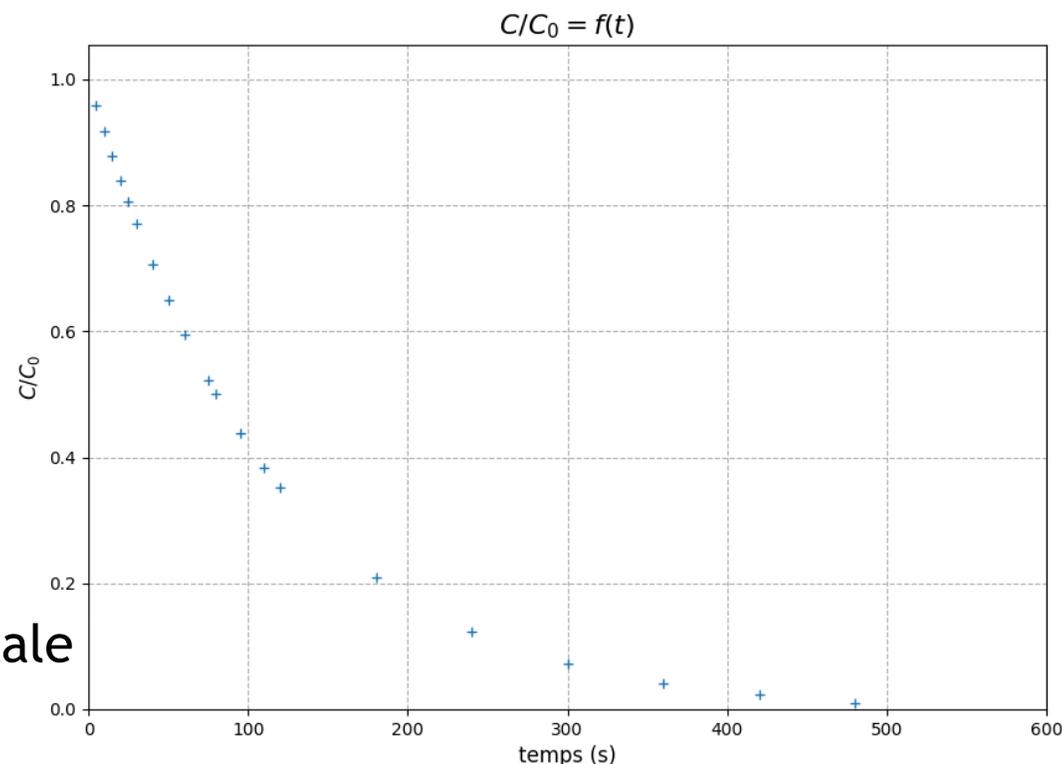
$$v = k[\text{RCl}]$$



$$\sigma = [\text{H}^+] \lambda^\circ(\text{H}^+) + [\text{Cl}^-] \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{H}^+)) \cdot x$$

$$\sigma_{\text{final}} = (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{H}^+)) \cdot C_0 \quad \text{en supposant la réaction totale}$$

$$[\text{RCl}] = C_0 \cdot (\sigma - \sigma_{\text{final}}) / \sigma_{\text{final}}$$



Remarque : cette fois, ce sont les concentrations des produits qui sont mesurées

Détermination de l'ordre par la méthode intégrale

Méthode intégrale : $\ln [RCI]/C_0 = f(t)$ ou $\ln(\sigma - \sigma_{\text{final}})/\sigma_{\text{final}} = f(t)$

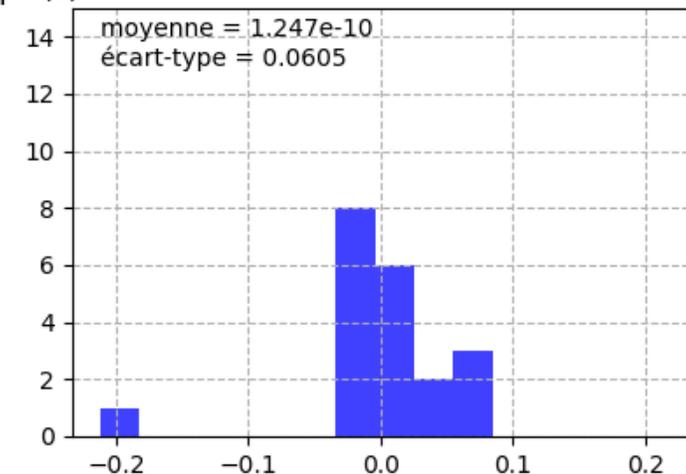
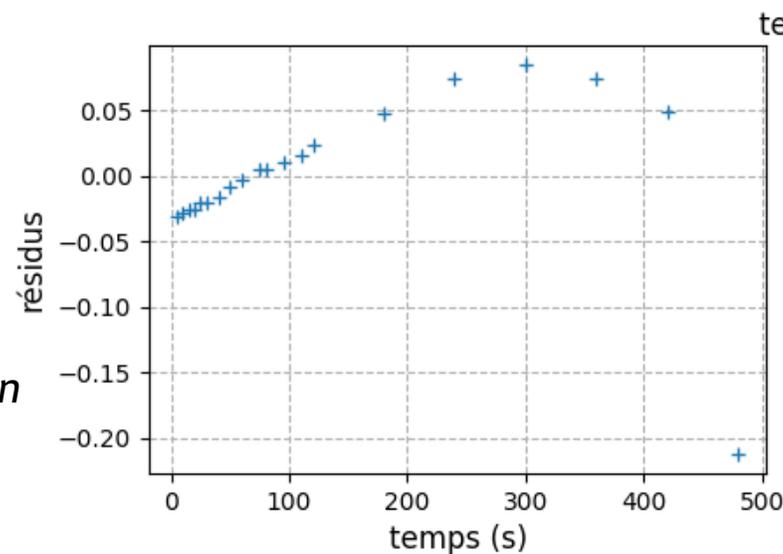
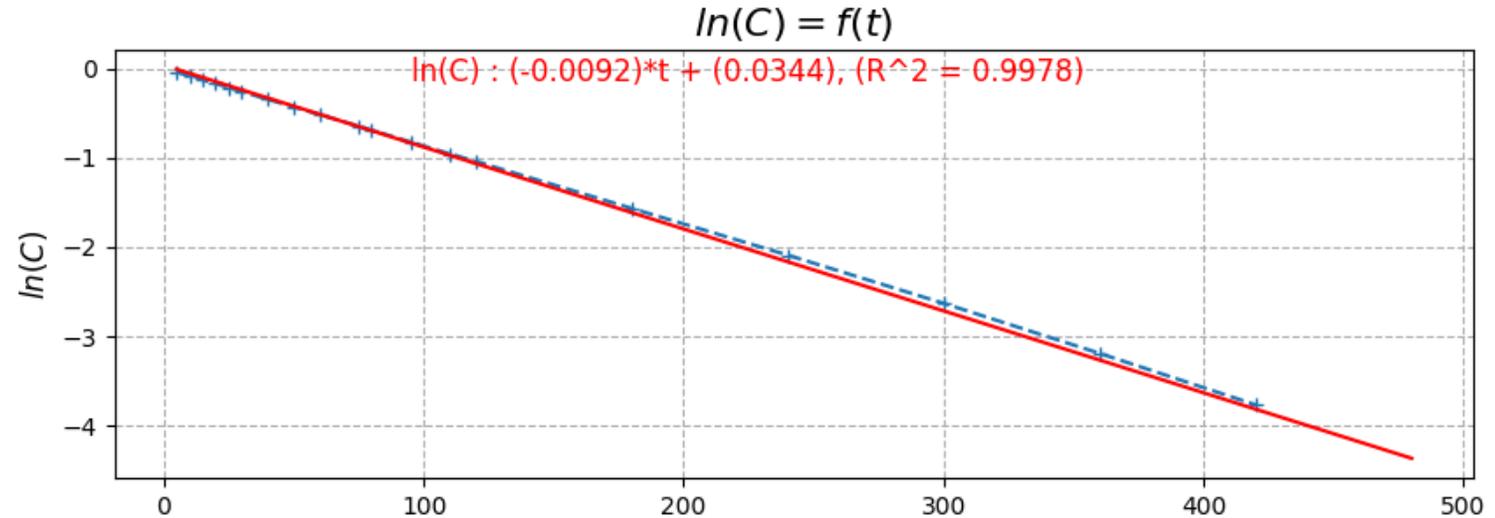
Hypothèse ordre 1

Ordre 1/RCI
validée

Pente -k

$k = 0,01 \text{ s}^{-1}$

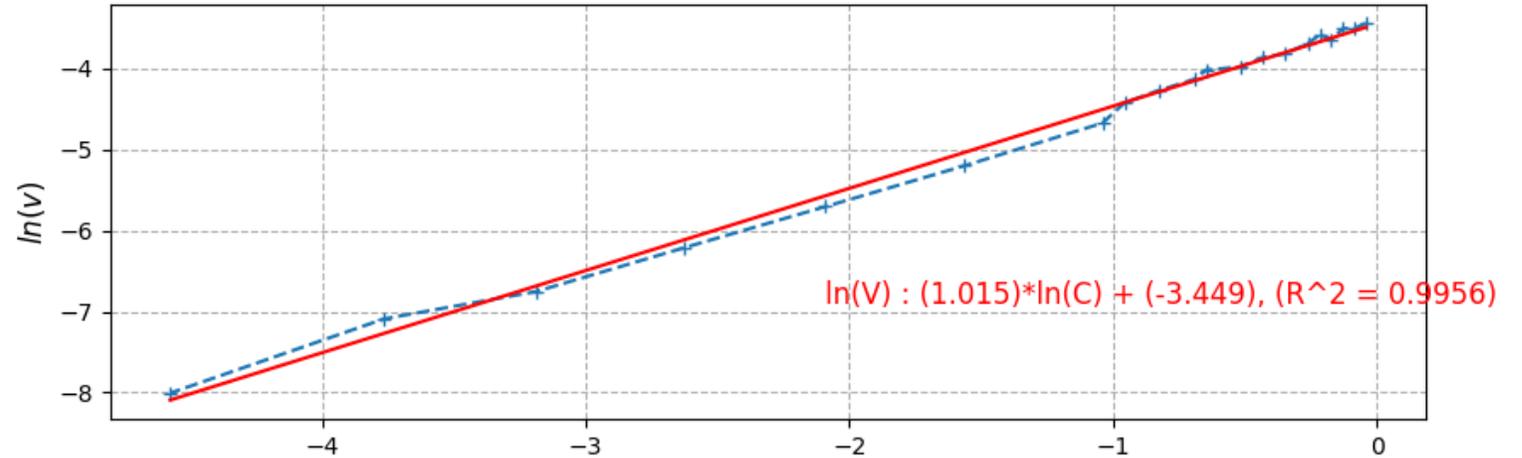
les résidus montrent une répartition pas si satisfaisantes que cela...



Détermination de l'ordre par la méthode différentielle

Méthode différentielle : $\ln(r) = f(\ln [RCI])$

$$\ln(v) = f(\ln(C))$$



Pente : $a=1,015$

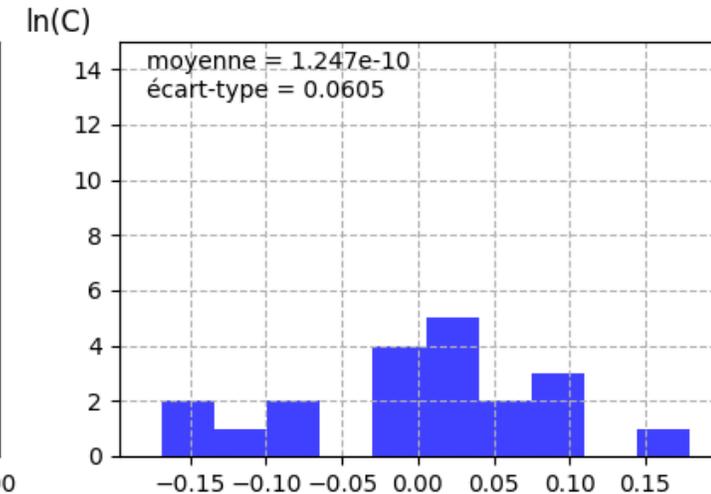
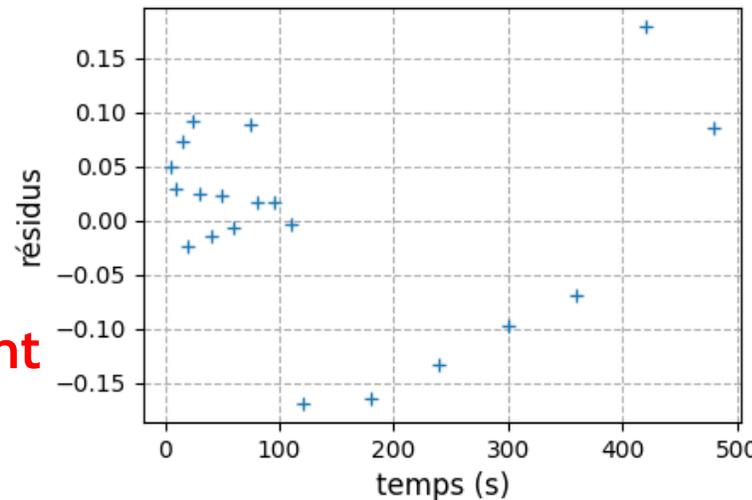
Ordre 1

Ordonnée à l'origine :

$\ln(k) = -3,449$

$k = 0,03 \text{ s}^{-1}$

Différence avec calcul précédent



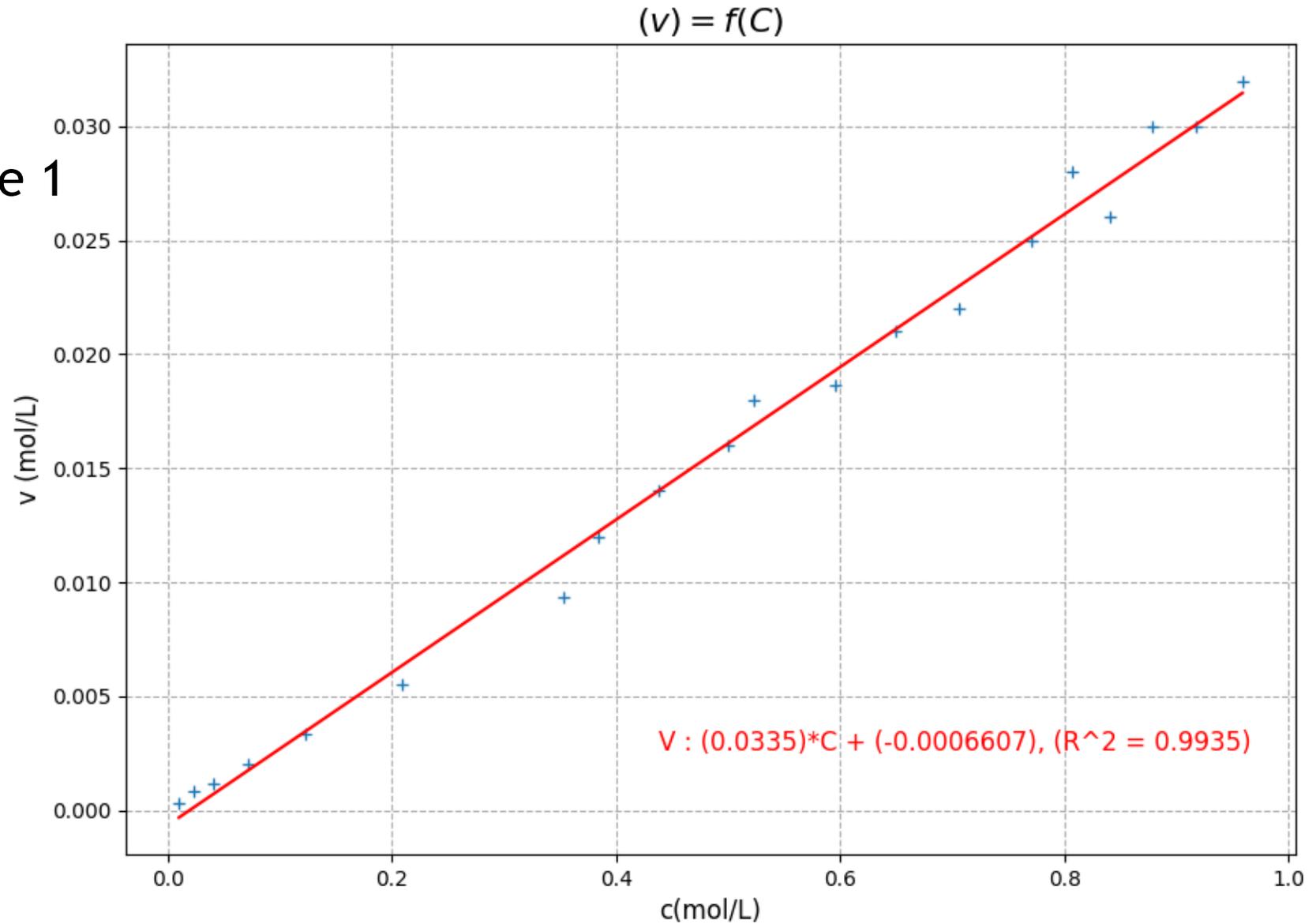
Il faudrait plus de points...

Vérification de la loi de vitesse

$$r = k[RCI]$$

Dans l'hypothèse ordre 1

$$k = 0,03 \text{ s}^{-1}$$



Cas où il y a plusieurs réactifs :

On applique le **principe de dégénérescence de l'ordre** :

Tous les réactifs sont ajoutés en excès sauf (A).

$$r = k[A]^a[B]^b[C]^c = k[A]^a[B]_{ini}^b[C]_{ini}^c = k_{app} [A]^a$$

en posant : $k[B]_{ini}^b[C]_{ini}^c = k_{app}$

On se ramène donc au cas précédent

Exemple 2 : réaction de l'érythrosine



Dans le protocole on a utilisé l'ion hypochlorite en excès ($C_{\text{hypochlorite}}$)

- ▶ On détermine l'ordre par rapport à l'érythrosine
- ▶ On détermine k_{app} dans les conditions de l'expérience

$$k_{\text{app}} = k[ClO^-]_{\text{ini}}^b$$

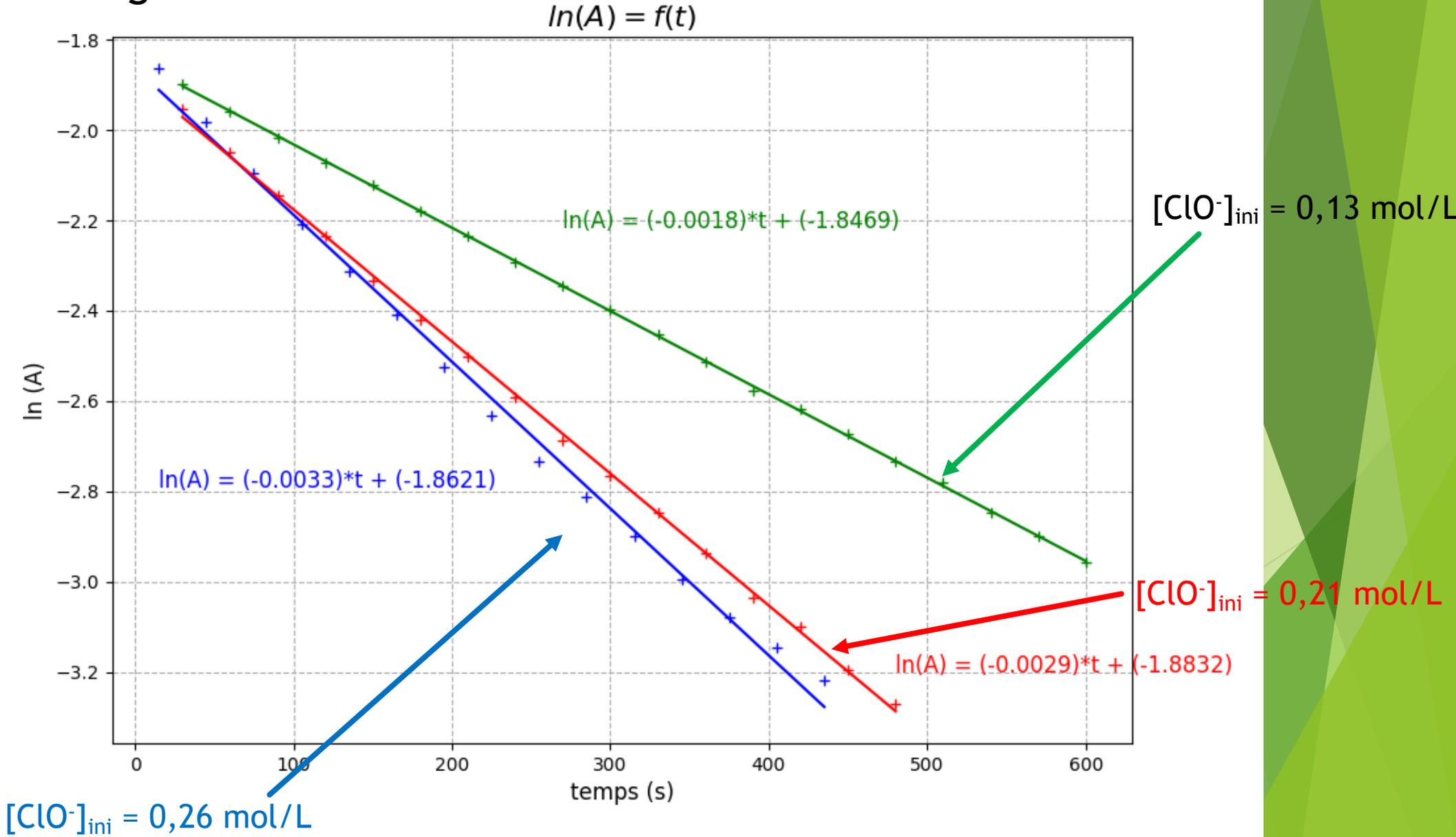
On réalise trois séries d'expériences :

$$[ClO^-]_{\text{ini}} = 0,13 \text{ mol/L} \quad k_{\text{app}} = 0,0018 \text{ mol/L/s}$$

$$[ClO^-]_{\text{ini}} = 0,21 \text{ mol/L} \quad k_{\text{app}} = 0,0029 \text{ mol/L/s}$$

$$[ClO^-]_{\text{ini}} = 0,26 \text{ mol/L} \quad k_{\text{app}} = 0,0033 \text{ mol/L/s}$$

Méthode intégrale



Détermination ordre par rapport à ClO^-

$$k_{\text{app}} = k[\text{ClO}^-]_{\text{ini}}^b$$

donc $\ln k_{\text{app}} = b \ln[\text{ClO}^-]_{\text{ini}}$

On peut tracer $\ln k_{\text{app}} = f(\ln[\text{ClO}^-]_{\text{ini}})$.

Si la réaction admet un ordre par rapport à ClO^- alors on obtient une droite de pente b .

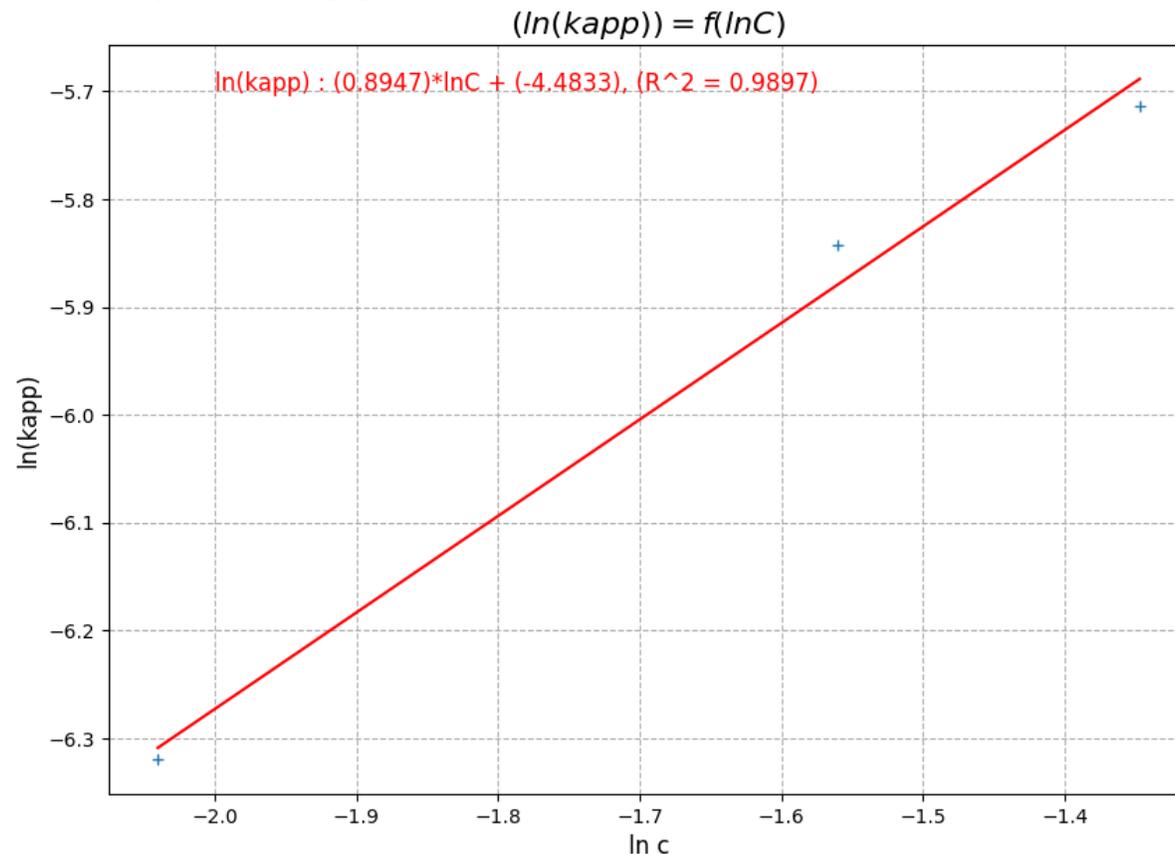
Pente : $b = 0,89$

Ordre 1/hypochlorite

$$r = k[\text{E}][\text{ClO}^-]$$

Ordonnée à l'origine :
 $\ln(k) = -4,4833$

$$k = 0,011 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$



Facteur 2 : la température

loi d'Arrhénius (1889)

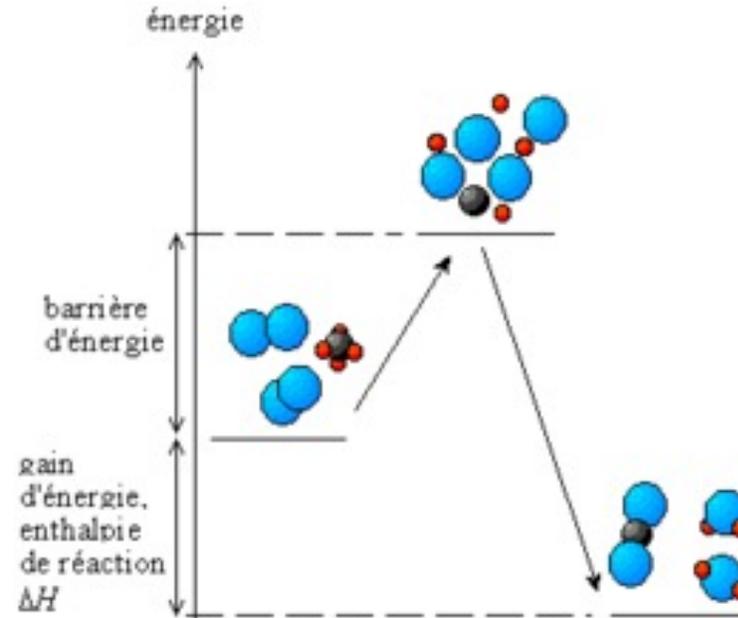
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a énergie d'activation en J/mol

A facteur préexponentiel

R constante des gaz parfait

k augmente si E_a diminue



Source : wikipédia

Grandeur déterminée expérimentalement : on détermine k pour différentes températures

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Théorie de l'état de transition



- ▶ Hypothèse : réaction implique la formation d'un complexe activé qui se transforme en produit final à une vitesse élevée.
- ▶ Vitesse de décomposition du complexe activé $r = \nu[\text{complexe activé}]$
 ν fréquence de vibration provoquant la réaction
- ▶ Or en considérant l'équilibre $A + B = \text{complexe activé} \rightarrow \text{Produit}$

$$K^\ddagger = \frac{[\text{complexe activé}]}{[A][B]} = \frac{kT}{h\nu} \exp^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \Delta G^\ddagger \text{ énergie d'activation de Gibbs}$$

$$r = \frac{kT}{h} \exp^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} [A][B] = \frac{kT}{h} \exp^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \exp^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} [A][B]$$

amputée de la contribution de ν

$$r = A \exp^{-\frac{Ea}{RT}} [A][B] \quad \text{varie peu avec T / au terme exponentiel}$$

▶ Il y a un **terme énergétique MAIS** aussi un **terme entropique**