

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L' ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES

**PROJET**  
**DE MASTER EN MATHÉMATIQUES**

*Option : Analyse Harmonique et EDP*

# La formule d'ARRHENIUS

Présenté par  
Sabrina Atika BOUABDELLI

Soutenu le 26 / 06 / 2012 devant le Jury

M. Zoubir DAHMANI	Président	MCA	U. MOSTAGANEM
M. Mansouria SAIDANI	Examineur	MA	U. MOSTAGANEM
Mme. Amina LAHMAR-BENBERNOU	Encadreur	Prof.	U. MOSTAGANEM

# Remerciements

*En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Je tiens à remercier sincèrement Madame Amina LAHMER-BENBERNOU Professeur à l'Université de Mostaganem, qui, en tant que l'encadreur de mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Zoubir DAHMANI et Madame Mansouria SAIDANI de l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien présider le jury*

*J'exprime ma gratitude à tous les gens des recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à mes questions avec gentillesse.*

*Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.*

*Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>i</b>
<b>1 Notion de base dans la problématique de l'équation d'Arrhenius</b>	<b>1</b>
<b>2 L'équation d'Arrhenius</b>	<b>3</b>
2.1 Loi de vitesse et l'ordre d'une réaction . . . . .	3
2.2 L'équation d'Arrhenius . . . . .	4
2.3 Le sens des exposants et de proportionnalité . . . . .	5
2.4 L'élimination de la constante A . . . . .	5
2.5 L'énergie d'activation d'une réaction graphiquement . . . . .	6
<b>3 Théorème d'existence et d'unicité du problème d'Arrhenius</b>	<b>8</b>
3.1 Propriétés . . . . .	11
3.1.1 Approximation quasi-classique . . . . .	11
3.1.2 L'équation d'Eyring . . . . .	14
<b>4 Domaine d'application de l'équation d'Arrhenius</b>	<b>18</b>
4.1 Notions primitives d'acides et bases . . . . .	18
<b>Bibliographie</b>	<b>25</b>

---

# INTRODUCTION

---

L'équation d'Arrhenius est une formule simple, mais remarquablement précise, pour la dépendance en température de la vitesse de réaction constante et par conséquent, le taux d'une réaction chimique.

En cinétique chimique, la loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. Cette loi a été énoncée par **Svante August Arrhenius** (19 février 1859 à *Vik, Suède* - 2 octobre 1927 à *Stockholm*) en 1889 dans son article intitulé « *On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids* ». L'équation a d'abord été proposée par le chimiste hollandais *JH van 't Hoff* en 1884 ; cinq ans plus tard, en 1889, le chimiste suédois *Svante Arrhenius* a fourni une justification physique et l'interprétation pour elle. Actuellement, il est mieux perçu comme une relation anempirical. Mais ce n'est que vers 1910 qu'elle a été universellement acceptée par les chimistes de son temps. En effet, la loi d'Arrhenius a pu être vérifiée expérimentalement pour un grand nombre de réactions chimiques. Toutefois, toutes les réactions ne suivent pas cette loi (en particulier les réactions enzymatiques).

La loi d'Arrhenius est donc une loi empirique basée sur les résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas. Elle a pris par la suite une grande importance théorique car elle est compatible avec la théorie des collisions et celle du complexe activé d'*Eyring* et *Polanyi* en 1935.

Une nouvelle approche de la preuve de la formule d'*Arrhenius* de la théorie cinétique est proposée. La formule est estimée sous la forme d'une équation de diffusion dans un potentiel. Cette équation de diffusion sous la forme d'une équation évolutive générée par un *Opérateur de Schrödinger*.

Dans ce mémoire, nous commençons par définir la loi de vitesse et l'ordre d'une réaction puis nous l'étendons à l'équation d'Arrhenius, le théorème d'existence et d'unicité de l'équation d'Arrhenius avec quelques propriétés sera énoncé et pour finir nous donnons l'application de cette équation pour les acides et bases.

# Notion de base dans la problématique de l'équation d'Arrhenius

---

**Définition 1.0.1 (L'énergie d'activation)** ([?])  $E_a$  est l'énergie minimale nécessaire à la réaction d'un produit. elle doit être exprimée en kilou joules par mole ( $KJ.mol^{-1}$ ).

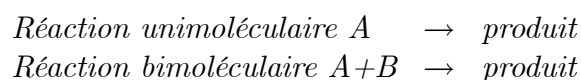
**Définition 1.0.2 (Le laplacien)** ([?]) Le laplacien, est l'opérateur différentiel défini par l'application de l'opérateur gradient suivie de l'application de l'opérateur divergence. Il correspond donc à l'opérateur Nabla appliqué deux fois à la fonction considérée, d'où les identités :

$$\Delta\Phi = \nabla^2\Phi = \nabla \cdot (\nabla\Phi) = \text{div}(\text{grad}\Phi)$$

**Définition 1.0.3** La constante universelle des gaz parfaits (notée  $R$ ,  $R_m$  ou  $R^n$ ) est le produit du Nombre d'Avogadro ( $N_a$ ) et de la constante de Boltzmann ( $K_B$ ). Ce produit vaut  $8,3144621J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  avec une incertitude de  $0,0000075J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ .

**Définition 1.0.4 (Ecart énergétique)** Le spectre de  $H$  est un sous-ensemble de  $\{0\} \cup [E_1, \infty[$ ,  $E_1 > 0$  (nous supposons que  $E_1$  appartient au spectre). La valeur  $E_1$  est dite **l'écart d'énergie** pour l'opérateur  $H$ .

**Définition 1.0.5 (Réaction élémentaire)** La réaction élémentaire est une Réaction directe conduisant à des réactifs aux produits sans formation d'intermédiaires réactionnaires



**Définition 1.0.6 (La catalyse)** *La catalyse est l'action d'une substance appelée **catalyseur** sur une transformation chimique dans le but d'augmenter sa vitesse de réaction.*

**Définition 1.0.7 (Loi de vitesse)** *La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et la concentration des différentes espèces.*

**Définition 1.0.8 (Réaction chimique)** *Une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques (atomiques, ioniques ou moléculaires) qui constituent la matière sont modifiées : les espèces qui sont consommées sont appelées réactifs. Les espèces formées au cours de la réaction sont appelées produits (de réaction).*

**Définition 1.0.9 (Puits de potentiel)** *Un puits de potentiel désigne, en physique, le voisinage d'un minimum local d'énergie potentielle.*

**Définition 1.0.10 (Barrière de potentiel)** *Le terme barrière de potentiel permet de désigner de façon intuitive les effets cinétiques que subit un objet mécanique de la part des forces auxquelles il est soumis.*

**Définition 1.0.11** *Un état de transition est dans une réaction chimique, une configuration particulière le long d'une coordonnée de réaction. Il est défini comme un état correspondant à une énergie maximale le long de cette coordonnée. En ce point, si l'on postule pour une réaction parfaitement irréversible, les espèces réagissant iront toujours vers la formation des produits.*

**Définition 1.0.12** *Lors d'une réaction chimique élémentaire, les liaisons entre atomes s'affaiblissent et l'énergie du système augmente jusqu'à atteindre un maximum. Le système est alors dans un état appelé **complexe activé**. Il peut alors retourner vers l'état initial (réactifs) ou aller vers un nouvel état (produits).*

**Définition 1.0.13 (L'effet tunnel)** *L'effet tunnel désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour franchir cette barrière. C'est un effet purement quantique, qui ne peut pas s'expliquer par la mécanique classique.*

# L'équation d'Arrhenius

---

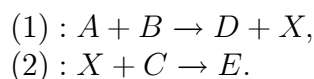
Dans cette partie, nous commençons par la loi de vitesse et l'ordre d'une réaction :

## 2.1 Loi de vitesse et l'ordre d'une réaction

La plupart des réactions chimiques se déroulent en plusieurs étapes, c'est-à-dire qu'elles évoluent par des réactions chimiques élémentaires successives. Par exemple, la réaction globale :



pourrait se passer en deux étapes :



Les deux étapes sont des réactions élémentaires. Chaque étape aura sa propre vitesse et la vitesse de la réaction globale sera une fonction de ces deux vitesses. La série d'étapes par laquelle la réaction a lieu s'appelle le mécanisme de la réaction. Dans certains cas, une des étapes sera beaucoup plus lente que les autres, la vitesse de la réaction globale sera alors essentiellement égale à la vitesse de la réaction la plus lente. Dans ce qui suit nous parlerons essentiellement des réactions élémentaires.

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres :

- Concentration des réactifs,
- Température,
- Solvant utilisé,
- Présence éventuelle d'un catalyseur.

**Effet de la concentration** Soit la réaction :  $A + B \rightarrow C$ . La vitesse  $V$  de la réaction est donnée par la variation des concentrations de  $A$ ,  $B$  ou  $C$  en fonction du temps :

$$V = -d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt \text{ [Ms}^{-1}\text{]}.$$

On trouve expérimentalement que la vitesse dépend de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse :

$$V = -d[A]/dt = k[A]^x[B]^y,$$

où :

- )  $k$  est la constante de vitesse pour la réaction considérée (attention :  $k$  dépend de la température et du solvant).
- )  $x$  et  $y$  sont les **ordres partiels** (peuvent être entiers, fractionnaires ou nuls) de la réaction par rapport à  $A$  et  $B$  respectivement. **L'ordre global** est donné par  $(x + y)$ .

Les expressions de la loi de vitesse pour différents ordres sont alors :

Ordre zéro :  $v = k$  (constante indépendante de la concentration).

Premier ordre global :  $v = k[A]$  ou  $k[B]$ .

Deuxième ordre global :  $v = k[A].[B]$  ou  $k[A]^2$  ou  $k[B]^2$

La variation de la concentration des réactifs en fonction du temps peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle donnant la loi de vitesse.

**Exemple :**

L'équation



est d'ordre 2, la vitesse s'exprime comme :

$$v = k[NO]^2.$$

## 2.2 L'équation d'Arrhenius

L'équation d'Arrhenius était justifié et interprété physiquement en 1889 par *Svante Arrhenius*, Arrhenius a réalisé des expériences qui étaient corollées constantes chimiques de taux de réaction avec la température.

Cette formule est sous la forme :



$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}},$$

où :

$$\ln k = \frac{-Ea}{RT} + \ln A,$$

avec :

$k$  = vitesse de réaction chimique.

$A$  = facteur pré-exponentiel (Il a la même unité que  $k$ ).

$Ea$  = l'énergie d'activation (Elle a la même unité que  $RT$  en  $KxJ.mol^{-1}$ ).

$R$  = constante de gaz ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ).

$T$  = température en Kelvin.

Après avoir constaté que de nombreux taux de réaction chimique dépendent de la température, Arrhenius a développé cette équation pour caractériser les réactions dépendant de températures.

$A$  et  $Ea$  sont supposés indépendants de la température

## 2.3 Le sens des exposants et de proportionnalité

Le terme exponentiel dans l'équation d'Arrhenius implique que la constante de vitesse d'une réaction augmente de façon exponentielle lorsque  $Ea$  diminue parce que le taux de réaction est directement proportionnel à la constante de vitesse d'une réaction. Le taux augmente de façon exponentielle ainsi que d'une réaction avec une énergie d'activation de petite taille ne nécessite pas beaucoup d'énergie pour atteindre l'état de transition, il faut aller plus vite qu'une réaction avec une énergie d'activation.

## 2.4 L'élimination de la constante A

On rappelle que :

$$\ln k = \frac{-Ea}{RT} + \ln A.$$

Pour éliminer  $A$ , il doit y avoir deux températures  $T_1$  et  $T_2$  et/ou des constantes de vitesse, on écrit :

$$\ln k_1 = \frac{-Ea}{RT_1} + \ln A \tag{2.4.1}$$

$$\ln k_2 = \frac{-E_a}{RT_2} + \ln A \implies \ln k_2 + \frac{E_a}{RT_2} = \ln A.$$

En remplaçant dans (2.4.1) on trouve :

$$\ln k_1 = \frac{-E_a}{RT_1} + \ln A,$$

alors

$$\ln k_1 = \frac{-E_a}{RT_1} + \ln k_2 + \frac{E_a}{RT_2}.$$

Et donc :

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

Cette expression permet de calculer  $E_a$  quand on connaît les constantes de vitesse à 2 températures différentes. Il y a d'autres méthodes pour trouver  $E_a$  en utilisant la loi de vitesse.

## 2.5 L'énergie d'activation d'une réaction graphiquement

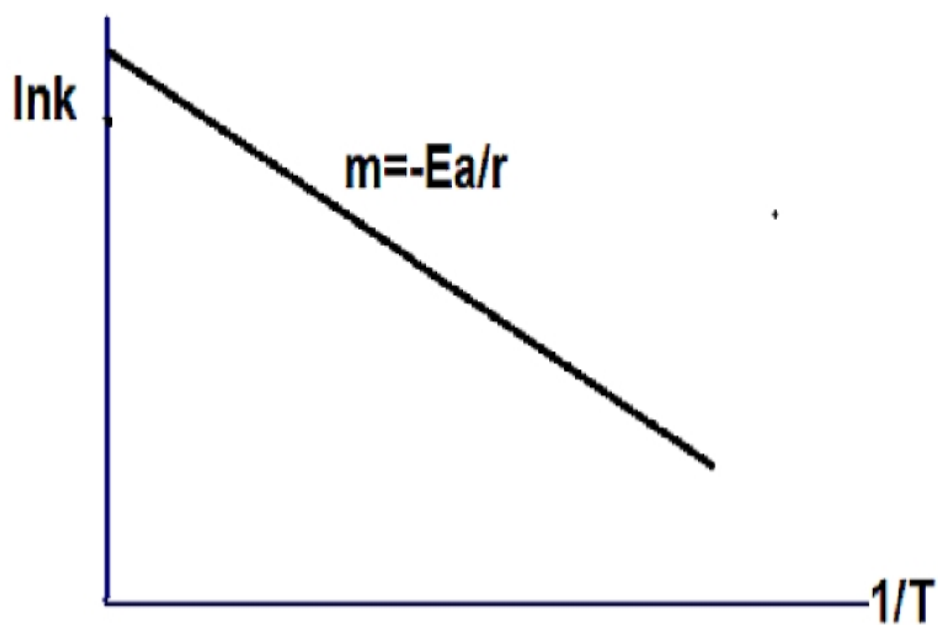
Si l'on regarde l'équation d'Arrhenius, on remarque que la forme logarithmique naturelle de l'équation est dans la forme

$$y = mx + b$$

En d'autre terme, elle est semblable à l'équation d'une ligne droite

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A.$$

On a le graphe suivant :



v

Figure 01 : Présentation graphique de  $\ln k = f(1/T)$ .

D'après le figure, on peut déterminer la pente de la ligne, on se rend compte que cette valeur est égale à  $\frac{-E_a}{R}$ .

Le graphe suivant représente une réaction exothermique d'une certaine réaction

Figure 02 :

# Théorème d'existence et d'unicité du problème d'Arrhenius

---

Dans la cinétique chimique, l'équation d'Arrhenius décrit les réactions chimiques qui a en relation avec les obstacles.

La vitesse de réaction est proportionnelles à :

$$e^{-\beta\Delta E}, \tag{3.0.1}$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie de l'état d'activation et l'état initial.

On discute le problème d'Arrhenius à partir de l'équation de diffusion qui est défini par :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \Delta f + \beta \nabla f \cdot \nabla U + \beta f \Delta U \tag{3.0.2}$$

**Théorème 3.0.1** Soit  $u \in C^2(\mathbb{R}^d)$ ,  $\int e^{-\beta u(x)} dx < \infty$ , et  $u$  vérifie la condition d'existence de  $E_1$  :

$\exists! f_0 \in (\mathbb{R}^d, e^{\beta u(x)})$  avec  $e^{\beta u(x)}$  fonction de poids satisfait :

$$\int |f_0(x)|^2 e^{\beta u(x)} < \infty.$$

Alors,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(x, t) = e^{-\beta u(x)} \frac{\int f_0(x) dx}{\int e^{-\beta u(x)} dx},$$

c'est à dire  $f(x, t)$  tend vers  $e^{-\beta u}$ .

Pour la preuve, on discute l'équation de diffusion dans le potentiel et on construit l'opérateur de Schrödinger correspondant.

**Lemme 3.0.1** *l'équation (3.0.2) est équivalente à*

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div}[e^{-\beta U} \operatorname{grad}[f e^{\beta U}]] \quad (3.0.3)$$

où  $x \in \mathbb{R}^d$ ,  $f = f(x, t)$  est la fonction de distribution,  $U = U(x)$  est le potentiel,  $U \in C^2(\mathbb{R}^d)$ ,  $\beta = 1/k$  et  $T > 0$  est la température inverse.

**Preuve.** On a à l'état d'équilibre  $f(x) = c e^{-\beta u(x)}$  (la distribution de Gibbs) est la solution de l'équation (1) on pose  $\Psi = e^{\beta u/2} \cdot f$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi = -H\Psi, \text{ et } H = -[e^{\beta U/2} \nabla e^{-\beta U/2}] \cdot [e^{-\beta U/2} \nabla e^{\beta U/2}]. \quad (3.0.4)$$

On a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Psi &= -[e^{\beta U/2} \nabla e^{-\beta U/2}] \cdot [e^{-\beta U/2} \nabla e^{\beta U/2}] e^{\beta u/2} \cdot f \\ \frac{\partial}{\partial t} \Psi &= e^{\beta U/2} \frac{\partial}{\partial t} f \\ -H\Psi &= -(e^{\beta U/2} \nabla e^{-\beta U/2} \cdot e^{-\beta U/2} \nabla e^{\beta U/2}) e^{\beta u/2} \cdot f \\ \frac{\partial}{\partial t} f &= e^{-\beta U/2} (e^{\beta U/2} \nabla e^{-\beta U/2} \cdot e^{-\beta U/2} \nabla e^{\beta U/2}) e^{\beta u/2} \cdot f \\ &= \nabla(e^{-\beta U} \nabla(e^{\beta U} \cdot f)) \\ &= \operatorname{div}[e^{-\beta U} \nabla(e^{\beta U} \cdot f)]. \end{aligned}$$

□

L'opérateur  $H$  est auto-adjoint et positif, puisque  $H$  est une somme finie d'opérateurs positifs alors :

$$H = A^* \cdot A = \sum A_i^* A_i, \quad i = 1, \dots, d \quad (3.0.5)$$

avec

$$A = e^{-\beta U/2} \nabla e^{\beta U/2},$$

et

$$A_i = e^{-\beta U/2} \frac{\partial}{\partial x_i} e^{\beta U/2}.$$

La partie gradient de  $H$  s'annule et nous obtenons l'opérateur de Schrödinger :

$$H = -\Delta + V, \quad V = \frac{-\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2, \quad (3.0.6)$$

où  $V$  est un potentiel effectif. Le spectre de l'opérateur de Schrödinger  $H$  est borné par zéro. Comme  $e^{-\beta U/2}$  satisfait :

$$He^{-\beta U/2} = 0.$$

Si  $e^{-\beta U/2} \in L^2(\mathbb{R}^d)$  i.e..  $e^{-\beta U} \in L^1(\mathbb{R}^d)$ , et zéro sera le point minimum du spectre discret de  $H$  et  $e^{-\beta U/2}$  sera l'état fondamental.

**Lemme 3.0.2** *Soit l'opérateur  $H$  satisfaisant la condition de l'existence d'écart énergétique  $E_1$ . La positivité de  $H$  et l'existence de l'écart de l'énergie  $E_1$  implique la convergence de la solution de l'équation (3.0.2) à l'état de Gibbs avec  $t \rightarrow \infty$ .*

**Preuve.** Posons  $\Psi(x, t) = f(x, t)e^{\beta U(x)/2}$  et  $\Psi_0(x) = e^{-\beta U(x)/2}$ , c'est deux fonctions sont dans  $L^2(\mathbb{R}^d)$  le produit scalaire de cette deux fonctions donne :

$$\langle \Psi, \Psi_0 \rangle_{L^2(\mathbb{R}^d)} = \int f(x, t) dx$$

donc

$$\frac{d}{dt} \int f(x, t) = 0 \quad (3.0.7)$$

car l'énergie de l'état fondamental est égale à zéro. Alors il existe  $E_1$  tel que :

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} f(x, t) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \Psi(x, t) e^{-\beta U(x)/2} \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Psi, \Psi_0 \rangle_{L^2(\mathbb{R}^d)} e^{-\beta U(x)/2}}{\|\Psi_0\|_{L^2}^2} \end{aligned}$$

d'après (3.0.7) :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(x, t) = \frac{\int |f_0(x) \cdot e^{-\beta U(x)/2}|^2 dx}{\int |e^{-\beta U(x)/2}|^2 dx}$$

et donc

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} f(x, t) &= e^{-\beta U(x)} \cdot \frac{\int |f_0(x)|^2 dx}{\int |e^{-\beta U(x)/2}|^2 dx} \\ &= e^{-\beta U(x)} \cdot \frac{\int |f_0(x)| dx}{\int |e^{-\beta U(x)/2}| dx}. \end{aligned}$$

□

Dans la section suivante, nous montrons que les minima de potentiel  $U$  satisfont la condition de *Bohr-Sommerfeld* de l'existence d'états liés de  $V$ .

## 3.1 Propriétés

### 3.1.1 Approximation quasi-classique

Nous aurons besoin de la quantification suivante :

#### Quantification de Bohr-Sommerfeld

Dans le domaine classiquement accessible  $b \leq x \leq a$ . La condition à la limite  $x = b$  conduit à la fonction d'onde

$$\Psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos \left( \frac{1}{h} \int_b^x p dx - \frac{\pi}{4} \right),$$

et la condition à la limite  $x = a$  donne :

$$\Psi = \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos \left( \frac{1}{h} \int_x^a p dx - \frac{\pi}{4} \right).$$

Pour qu'elles s'identifient il faut que  $C = (-1)^n C'$  et la somme de leurs phases doit être un multiple de  $\pi$  :

$$\frac{1}{h} \int_b^a p dx - \frac{\pi}{2} = n\pi.$$

D'où, vient la règle de quantification de *Bohr-Sommerfeld*

$$\frac{1}{2\pi h} \oint p(x) dx = n + \frac{1}{2}.$$

L'intégrale  $\oint p(x) dx = 2 \int_b^a p dx$  est prise sur la période complète du mouvement classique.  $n$  est l'ordre de l'état stationnaire.

Donc, La condition de quantification de *Bohr-Sommerfeld* quasi-classique est sous la forme :

$$\frac{1}{2\pi h} \int p(x) dx = n + \frac{1}{2}, \quad (3.1.1)$$

tel que  $n = 0, 1, 2, \dots$  est le nombre de l'état quantique, et l'intégration est sur l'orbite périodique de la particule quasi-classique.

En utilisant cette condition de possibilité d'existence d'un état quantique lié dans le puits potentiel pour l'opérateur (3.0.6). Pour l'état fondamental, nous avons  $E = 0$ .

On a l'impulsion de la particule quantique :

$$\begin{aligned} |p| &= \sqrt{2m(E - V)} \\ &= \sqrt{-2mV} \end{aligned}$$

avec la normalisation  $\hbar = 2m = 1$ , on trouve

$$|p| = \sqrt{-V}.$$

Nous supposons que l'état lié dans le puits de potentiel existe si la condition de *Bohr-Sommerfeld* peut être satisfaite pour  $n = 0$ , i.e. ;

$$\frac{1}{\pi} \int_{-V \geq 0} \sqrt{-V(x)} dx \geq \frac{1}{2} \quad (3.1.2)$$

où l'intégration fonctionne sur le domaine où le potentiel  $V = -\frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2$  est non positif.

Pour  $\beta$  grand (température bas)  $\min V$  correspondent à des points critiques de  $U$ .  $\min V$  est lié au  $\max U$  et ne satisfait pas la condition (3.1.2) car pour ces minimums le potentiel  $V$  est positif.

$\min V$  correspondant au  $\min U$ , le potentiel  $V$  est négative. Nous obtenons dans le cas unidimensionnel,  $U$  au voisinage de  $x_0$

$$\frac{1}{\pi} \int_{-V \geq 0} \sqrt{\frac{\beta}{2}U''(x_0) - \frac{\beta^2}{4}(U''(x_0)x)^2} = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \sqrt{1 - x^2} dx = \frac{1}{2} \quad (3.1.3)$$

Par conséquent, pour les minimums  $V$  de la condition (3.1.2) sera satisfaite.

Nous allons ignorer les puits de potentiel de  $V$  correspondant à des points critiques de  $U$  qui n'ont pas un minimum local. Prenons le double puits de potentiel unidimensionnel qui contient deux puits de potentiels symétriques séparés par la barrière de potentiel. Les transitions du tunnel entre les puits de potentiel impliquent la séparation d'énergie de l'état fondamental.

Pour la dynamique engendrée par l'opérateur de Schrödinger avec ce potentiel, la vitesse de relaxation à l'état fondamental pour des temps grands sera décrite par l'énergie  $E_1$  du premier état d'excité i.e., par la séparation d'énergie de l'état fondamental a cause des transitions de tunnel.



On montre d'après l'opérateur de Schrödinger que cette séparation d'énergie sera décrite par la formule d'Arrhenius.

La formule de séparation dans ce cas est sous la forme :

$$E1 - E0 = \frac{|p(0)|}{vol} \exp\left(-\frac{1}{h} \int_{-a}^a |p(x)| dx\right)$$

où

$p(0)$  est le moment de la particule de la barrière d'énergie.

$vol$  est le volume du puits de potentiel.

et l'intégration sur l'intervalle de transition du tunnel ou  $V$  est positif i. e. ;

$$\frac{\beta}{2} U'^2 > U'',$$

on a :

$$\begin{aligned} |p| &= \sqrt{2m(V - E_0)} \\ &= \sqrt{2mV} \text{ car } E_0 = 0 \\ &= \sqrt{V} \text{ car } h = 2m = 1 \end{aligned}$$

et

$$E1 - E0 = E1, E0 = 0$$

donc

$$\begin{aligned} E1 &= \frac{|p(0)|}{vol} \exp\left(-\int_{-a}^a \sqrt{V(x)} dx\right) \\ &= \frac{|p(0)|}{vol} \exp\left(-\int_{\frac{\beta}{2} U'^2 > U''} \sqrt{-\frac{\beta}{2} U''(x_0) + \frac{\beta^2}{4} U'^2(x)} dx\right) \end{aligned}$$

Nous nous intéressons au limite de température basse où les transitions entre les puits de potentiel sont lentes. Dans ce cas, la température inverse  $\beta$  est grande et nous nous pouvons omettre le premier terme sous la racine carrée de l'expression de  $E1$ , on obtient

$$E1 = \frac{|p(0)|}{vol} \exp\left(-\frac{\beta}{2} \int_{\frac{\beta}{2} U'^2 > U''} |U'(x)| dx\right) \quad (3.1.4)$$

$$\int_{\frac{\beta}{2}U'^2 > U''} |U'(x)| dx = 2 \int_{\frac{\beta}{2}U'^2 > U''} U'(x) dx = 2\Delta U$$

où  $\Delta U$  (barrière énergétique) est égale à la différence des valeurs de la barrière de potentiel (pour  $x = 0$ ) et dans le puits (au point  $\frac{\beta}{2}U'^2 = U''$ ). Comme  $\beta$  est grand ( $T$  bas), la condition  $\frac{\beta}{2}U'^2 = U''$  est approximativement satisfaite au point critique  $U' = 0$ , et donc

$$(3.1.4) \Rightarrow E1 = \frac{|p(0)|}{vol} \exp(-\beta\Delta U).$$

La division énergétique de l'état fondamental pour l'opérateur (3.0.6) et pour l'équation (3.0.3) possède la dépendance d'Arrhenius.

### 3.1.2 L'équation d'Eyring

#### Présentation

L'équation d'Eyring, aussi appelée équation **d'Eyring-Polanyi** en cinétique chimique, relie la vitesse de réaction à la température. Elle a été établie quasi-simultanément en 1935 par **Henry Eyring**, **M.G. Evans** et **Michael Polanyi**. Cette équation découle de la théorie de l'état de transition (ou théorie du complexe activé) et correspond, contrairement à la loi d'Arrhenius, à un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique.

La structure générale de l'équation d'*Eyring-Polanyi* ressemble à celle d'Arrhenius :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

où  $\Delta G^\ddagger$  est l'enthalpie libre d'activation,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $h$  la constante de Planck.

La formule Eyring pour la vitesse de réaction (la modification de la formule d'Arrhenius) est proportionnelle à :  $e^{-\beta\Delta F}$ .

Remplaçons  $\Delta E$  dans l'équation (3.0.1) par  $\Delta F$  où  $F(G)$  est l'énergie libre de l'ensemble des états  $G$  est défini comme suit :

$$e^{-\beta F(G)} = \int_G e^{-\beta U(x)}.$$

Dans la présente section on étudie la séparation des niveaux d'énergie pour l'opérateur de Schrödinger (3.0.6). Dans le cas où  $U$  est double puits de potentiel dans le cas multidimensionnel. Puisque nous connaissons l'expression exacte de l'état fondamental, prenons l'état

fondamental normalisé (avec la norme une) :

$$\Psi_0(x) = \frac{e^{-\frac{\beta}{2}u(x)}}{\left[\int e^{-\beta u(x)} dx\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

On normalise le premier état excité  $\Psi_1$  pour l'opérateur de Schrödinger qui satisfait :

$$\begin{aligned} H\Psi_0 &= (-\Delta + V)\Psi_0 \\ &= \left(-\Delta - \frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2\right)\Psi_0 = 0, \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

et

$$\begin{aligned} H\Psi_1 &= (-\Delta + V)\Psi_1 \\ &= \left(-\Delta - \frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2\right)\Psi_1 = E_1\Psi_1 \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

On multiplie l'équation (3.1.5) par  $\Psi_1$  et l'équation (3.1.6) par  $\Psi_0$  et on soustrait la seconde équation de la première, on trouve :

$$\Psi_1\Delta\Psi_0 - \Psi_0\Delta\Psi_1 = E_1\Psi_1\Psi_0.$$

On construit une surface  $S$  qui passe par le point de selle (l'état de transition entre les deux puits de potentiel) et sépare tout l'espace dans les deux domaines qui contiennent les puits de potentiel  $U$  correspondant, soit la surface  $S$  passent par le point de selle et le gradient  $\nabla U$  est tangente à  $S$  (*i.e.* : orthogonale à la normale de  $S$ ).

Nous intégrons sur l'un des domaines  $G$  séparés par  $S$  (sur le domaine qui contient le premier puits de potentiel). Et d'après la formule de Green nous obtenons :

$$\int_G (\Psi_1\Delta\Psi_0 - \Psi_0\Delta\Psi_1) dx = \int_{\partial G} (\Psi_1 \frac{\partial}{\partial n} \Psi_0 - \Psi_0 \frac{\partial}{\partial n} \Psi_1) ds = E_1 \int_G \Psi_1 \Psi_0 dx,$$

comme  $\Psi_0$  est proportionnelle à  $e^{-\frac{\beta}{2}U}$  alors :  $\frac{\partial}{\partial n} \Psi_0 = 0$ . Nous obtenons l'expression de l'énergie du premier état excité à l'aide de fonction d'onde fondamentale et les premiers états excités.

$$E_1 = -\frac{\int_{\partial G} \Psi_0 \frac{\partial}{\partial n} \Psi_1 ds}{\int_G \Psi_1 \Psi_0 dx} \quad (3.1.7)$$

Dans l'expression (3.1.7) on peut estimer le dénominateur par :

$$\int_G \Psi_1 \Psi_0 dx = \int_G \Psi_0^2 dx = \int_G e^{-\beta U(x)} dx = e^{-\beta F_0}$$

où  $F_0$  est l'énergie libre de domaine  $G$ .

Depuis l'état fondamental et le premiers états excités dans l'un des puits de potentiel peut être considéré approximativement égaux.

Intéressons nous maintenant à la forme de l'état  $\Psi_1$ .

Posons  $\Psi_1 = \theta(x)\Psi_0(x)$  dans (3.1.6) avec la fonction  $\theta$  doit être proche d'une constante dans les puits de potentiel et avoir un grand gradient dans l'état de transition barrière entre les puits potentielle

$$\begin{aligned} (-\Delta - \frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2)\theta\Psi_0 &= E_1\theta\Psi_0 \Rightarrow (-\Delta - \frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2)\theta = E_1\theta \\ &\Rightarrow (-\Delta - \frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2)\theta = E_1\theta \\ &\Rightarrow -\Delta\theta - \frac{\beta}{2}\Delta U\theta + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2\theta = E_1\theta \\ &\Rightarrow -\Delta\theta - (\frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}\nabla \cdot \nabla U)\theta = E_1\theta \\ &\Rightarrow -\Delta\theta + \beta\nabla\theta \cdot \nabla U = E_1\theta. \end{aligned}$$

Cette équation est de la forme :

$$-\theta'' + \beta\theta'U' = E_1\theta,$$

alors la solution approchée de cette équation différentielle est :

$$\theta'(x) = Ce^{\beta U(x)} \Rightarrow \theta'(x) = \frac{2e^{\beta u(x)}}{\int e^{\beta u(x)} dx}.$$

L'intégration va d'un puits de potentiel à l'autre. Dans ce qui suit, on utilise l'approximation ci-dessus pour le cas multidimensionnel.

On a : l'intégrale est sur  $S = \partial G$  dans le numérateur peut être estimé comme :

$$\Psi_0(x) \frac{\partial}{\partial n} \Psi_1(x) = -\theta'(x) \cdot \Psi_0^2(x) = -\frac{2e^{\beta u(x)}}{\int e^{\beta u(x)} dx} \cdot e^{-\beta U(x)} = -\frac{2}{\int e^{\beta u(x)} dx}.$$

Les changements de signe depuis le vecteur normal à  $S$  est dirigée vers la direction opposée. Dans la suite nous ignorons le coefficient 2 dans l'expression ci-dessus (puisque ce coefficient est au-delà de notre rapprochement). Pour l'état de transition, l'intégrale dans le numérateur de l'équation (3.1.7) est supporté par le voisinage de la barrière énergétique. Nous obtenons le rapprochement :

$$\int_{\partial G} \left[ \int e^{\beta U(x)} dx \right]^{-1} ds \simeq \int_{\partial G} \int e^{-\beta U(x)} dx ds = e^{-\beta F_1}$$

où  $F_1$  est l'énergie libre de l'état de transition. La discussion ci-dessus implique ce qui suit :

**Proposition 3.1.1** *Le fractionnement  $E_1$  de l'état fondamental pour l'opérateur de Schrödinger (3.0.6) (pour le double puits de potentiel) est approximée par la formule Eyring :*

$$E_1 = \exp(-\beta (F_1 - F_0))$$

où : ici  $F_0$  est l'énergie libre du puits de potentiel (l'état initial de la cinétique de correspondants) et  $F_1$  est l'énergie libre de l'état de transition.

**Résumé** Nous avons prouvé que le taux de transition pour la cinétique liée à l'équation de diffusion (3.0.3) est décrite par la formule Eyring. Dans notre approche la vitesse de transitions barrière est décrit par la théorie spectrale de l'opérateur de Schrödinger correspondant. Qui est lui-même liée au taux de transitions quantiques tunnel entre les puits de potentiel.

# Domaine d'application de l'équation d'Arrhenius

---

## 4.1 Notions primitives d'acides et bases

Arrhenius est le père de la théorie des ions en 1886. Arrhenius donne les définitions suivantes pour un acide et une base :

**Définition 4.1.1 (Acide)** *Espèce chimique qui peut libérer des ions hydrogène  $H^+$ .*

**Exemple 4.1.1** *Le chlorure d'hydrogène,  $HCl$ , peut, dans l'eau, conduire à la formation d'acide chlorhydrique, écrit par Arrhenius  $H^+ + Cl^-$*



**Remarque 4.1.1** *Ces ions hydrogène,  $H^+$ , sont des ions hydratés et on écrit aussi  $H_{aq}^+$ .*

**Définition 4.1.2 (Base)** *Espèce chimique qui peut libérer des ions hydroxyde  $OH^-$ .*

**Exemple 4.1.2** *L'hydroxyde de sodium,  $NaOH$ , peut, dans l'eau, donner  $Na^+ + HO^-$*



L'hydroxyde de sodium, en solution aqueuse est aussi appelé "*soude*". Cette théorie a permis d'introduire facilement les notions d'acide "fort" et de base "forte".

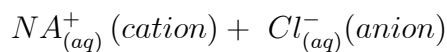
### Le grand mérite d'Arrhenius consiste

1. A savoir expliquer que les solutions aqueuses des acides et des bases sont des électrolytes.
2. A savoir réduire la neutralisation entre acides et bases (hydroxydes) à une seule équation ionique.

### Théorie d'Arrhenius

En 1887, un chimiste suédois, Arrhenius, proposa une théorie, pour expliquer les propriétés des solutions aqueuses d'électrolytes, en particulier leur conductibilité électrique : c'est la théorie de **la dissociation ionique**. Appliquée aux acides et bases, elle permet de préciser les notions précédentes et de les rendre quantitatives.

Une réaction de dissociation ou d'ionisation est une réaction au cours de laquelle le composé (composé ionique) se dissocie (séparé) dans l'eau en se décomposant en ions : cation et anion. Comme  $NaCl_{(s)}$  (composé ionique) dans l'eau donne :



est cette équation est appelée équation de dissociation.

Un acide  $HA$  est une substance qui, en solution aqueuse, fournit, lors de son équilibre de dissociation des protons  $H^+$  :



Une base  $BOH$  est une substance qui fournit des ions  $OH^-$



À ces équilibres correspondent des constantes

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \text{ et } K_B = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

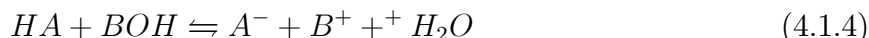
où les crochets désignent des concentrations et/où  $K$  est d'autant plus élevée que la réaction est plus avancée dans le sens de la dissociation.

La réaction de neutralisation d'un acide par une base (ou inversement) est facile à comprendre : l'addition des premiers membres de (4.1.1) et (4.1.2) représente l'action d'un acide sur une base. L'addition des seconds membres correspond à la formation de  $A^- + B^+$ , donc du

sel  $AB$  fortement ionisé, quant aux ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$ , ils ne peuvent coexister en forte quantité, car ils se recombinaient en eau :  $H_2O$  est en effet un électrolyte très faible, et l'équilibre est peu en faveur de la dissociation :



en définitive



Les mesures quantitatives devinrent alors possibles à l'aide de la conductibilité puisque celle-ci croît avec (4.1.1) appelé **degré de dissociation**, la comparaison, à concentration égale, les conductibilités d'acides ou bases en solution permet d'accéder à (4.1.1), puis  $K$ , et d'établir ainsi une échelle de leurs forces. Un autre moyen d'évaluation de  $K$ , plus direct, fut fourni ensuite par les mesures de concentrations des ions  $H^+$ , soit par potentiel d'électrodes, soit par indicateurs colorés.

On peut y parvenir de deux façons différentes :

- Mesure de la concentration  $[H^+]$  dans une solution d'acide à la concentration globale  $C$ , il existe en effet entre (4.1.1) et  $[H^+]$  la relation simple :  $[H^+] = aC$ .
- Mesure de  $[H^+]$  dans une solution d'acide  $HA$  en présence d'un de ses sels à la concentration  $[A^-]$ , la formule (4.1.1) donne  $K_A$  si  $[H^+]$  est mesurable, puisque les concentrations  $[HA]$  et  $[A^-]$  sont connues, en particulier, si :

$$[AH] = [A^-] \text{ alors } K_A = [H^+]$$

suivant l'usage, on pose  $pH = -\log[H^+]$  et par analogie :  $pK_A = -\log K_A$ , on voit que  $f$  pule

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

qui ne peut s'appliquer qu'aux solutions aqueuses diluées d'acides pas trop forts car, pour les acides forts, l'équation (4.1.1) n'est plus un équilibre puisqu'ils sont entièrement dissociés.

**Cas des bases** Les raisonnements précédents sont applicables, en substituant les ions  $OH^-$  aux ions  $H^+$ . En solution aqueuse, on peut passer aisément de  $[H^+]$  à  $[OH^-]$ , ce qui permet d'évaluer  $[OH^-]$ .



Considérons, en effet, l'équilibre :

$$K_B = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}.$$

Si la solution est diluée,  $[H_2O]$  peut être considérée comme constante, d'où :

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_e$$

où  $K_e$  désigne une autre constante (produit ionique), qui est de l'ordre de  $10^{-14}$  à température ordinaire.

À partir de  $(bH)$  on obtient :

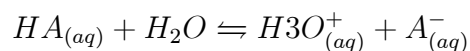
$$\log[OH^-] = \log K_B + \log \frac{[BOH]}{[B^+]},$$

la relation :

$$pH = (\log K_B - pK_B) + \log \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

permettant de déterminer  $K_B$  par mesure de  $[H^+]$ .

**Constante d'équilibre** La force d'un acide est déterminée par la valeur de la constante d'équilibre. Selon la loi d'action de masse on pourrait écrire comme expression d'équilibre pour la réaction :



$$K' = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}.$$

Comme  $[H_2O]$  est pratiquement constante, l'expression devient :

$$K'[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]},$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]},$$

$K_a$  est appelée constante d'acidité, c'est sa valeur qui détermine si un acide est fort ou faible.

**Acide fort : valeur de  $K_a$  est très élevée.**

**Acide faible : valeur de  $K_a$  est très faible.**

On pourrait définir une base forte et une base faible de la même façon. La constante d'équilibre dans le cas d'une base est  $K_b$ .

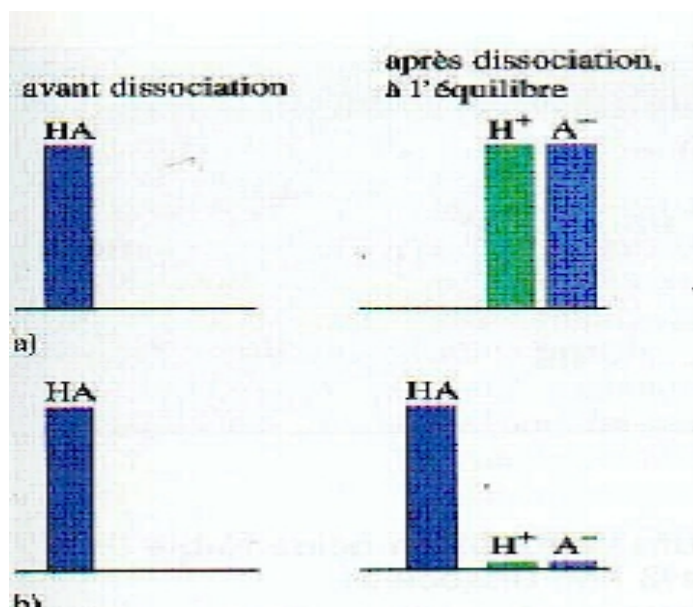


Figure 02 :

- a) Pour un acide fort, la dissociation est complète, on considère qu'à l'équilibre il ne reste plus de molécule de  $HA$ .
- b) Pour un acide faible, la dissociation est faible de telle sorte qu'à l'équilibre il existe surtout des molécules de  $HA$  et très peu de  $H_3O^+$  et de  $A^-$ .

**Échelle de PH** En milieux aqueux, la concentration des ions est extrêmement petite. C'est pourquoi on utilise une échelle **logarithmique en base 10**. De plus pour avoir des valeurs positives on prend l'inverse du logarithme ou  $-\log$ . Le terme  $pH$  signifie "potentiel hydrogène", par définition :

$$PH = -\log [H_3O^+] \text{ et } POH = -\log [OH^-]$$

On utilise ce type d'échelle pour d'autres quantités comme des constantes d'équilibre :

$$PK = -\log K.$$

L'expression d'équilibre de l'eau :

$$K_{eau} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ.$$

S'écrit sous forme logarithmique :  $PH + POH = 14$ . Dans l'eau pure, les concentrations des ions  $H_3O^+$  et des ions  $OH^-$  sont de  $10^{-7} \text{ mol/L}$  à  $25^\circ \text{C}$ .  $PH$  de l'eau pure =  $-\log [10^{-7}] = 7$  et  $POH$  de l'eau pure =  $-\log [10^{-7}] = 7$ .

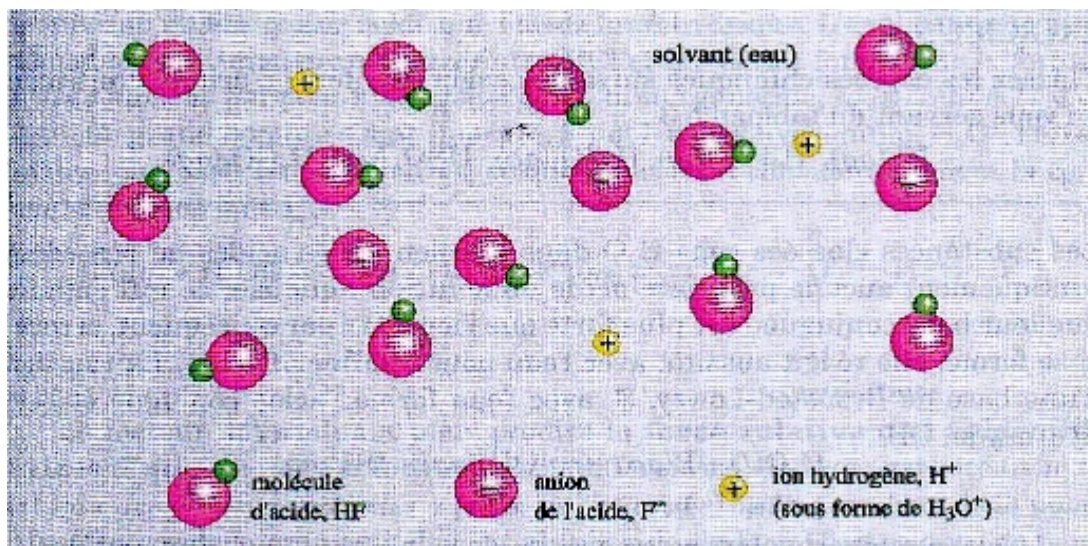


Figure 03 : La Dissociation partielle d'un acide faible ( $HF$ ) dans l'eau.

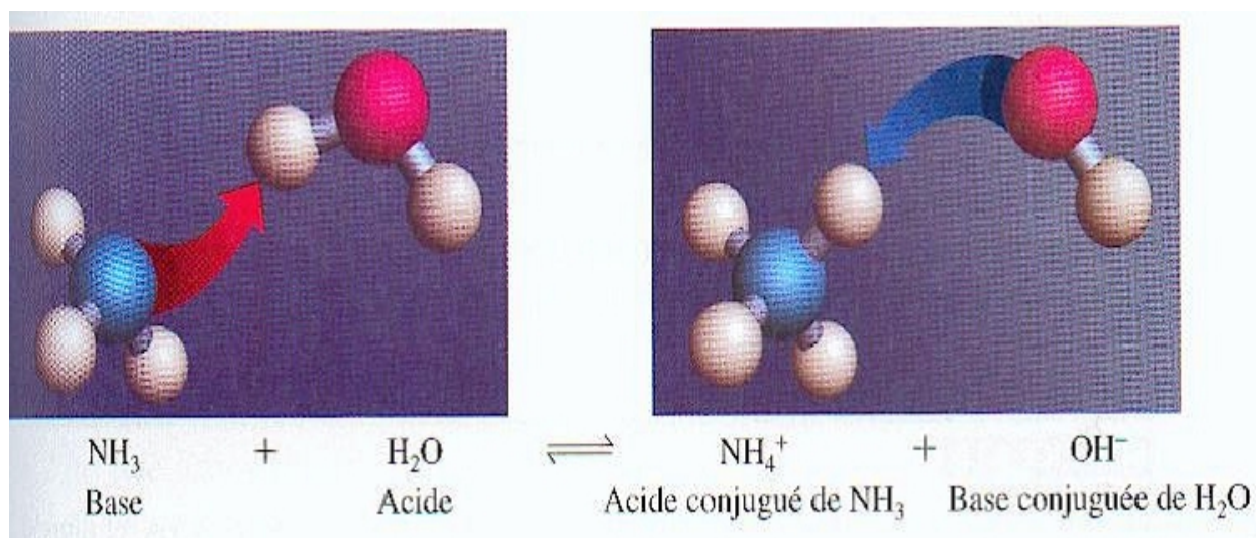


Figure 04 : Représente à l'aide de modèle moléculaire l'échange de protone entre acide et base.

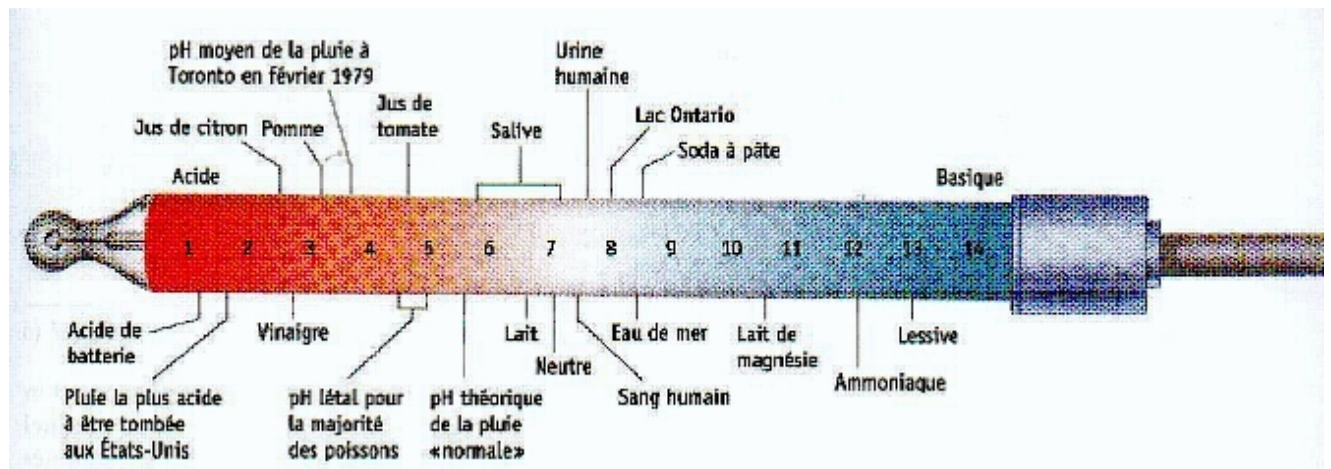


Figure 05 : Le PH de quelques solutions aqueuses.

# Bibliographie

- [1] S.V.Kozyrev, I.V.Volovich. *The Arrhenius formula in kinetic theory and Witten's spectral asymptotics*. J.Phys.A44 : 215202, 2011.