

Problème des états de référence et des unités dans la formulation thermodynamique de la théorie du complexe activé en cinétique chimique

par Jacques Dellacherie *, Jean-François Foucaut ** et Gérard Scacchi *

(* Institut National Polytechnique de Lorraine, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Laboratoire de thermodynamique chimique et appliquée et Laboratoire de chimie générale, 1 rue Grandville, 54042 Nancy Cedex et ** Université I de Nancy, Laboratoire de chimie radicalaire, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex)



J. Dellacherie

Après quelques rappels succincts de la Théorie du complexe activé, nous en présentons l'approche thermodynamique, pour les réactions en phase gazeuse et en phase liquide (solution idéale diluée). La comparaison avec la relation empirique d'Arrhenius permet d'obtenir des expressions correctes de la constante de vitesse, faisant intervenir des grandeurs thermodynamiques standard et les unités pratiques employées par les cinétistes ($\text{volume} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$). L'attention portée aux problèmes de changement d'état de référence et d'unités permet d'éviter les erreurs couramment rencontrées dans la plupart des ouvrages de cinétique. Cet article se voulant essentiellement pédagogique, les calculs de thermodynamique sont menés de façon détaillée.

Notations utilisées.

- c^* : concentration unitaire dans le système de référence : * ($1 \text{ mole} \cdot \text{volume}^{-1}$).
- E_{exp} : Énergie d'activation expérimentale d'Arrhenius (mesurée à concentration constante).
- h : constante de Planck.
- k : constante de Boltzmann.
- k_r : constante de vitesse (unités : concentration et temps).
- k_1 et k_2 : constantes de vitesse de processus mono et bimoléculaires.
- K_c^* : constante de l'équilibre thermodynamique entre les réactifs et le complexe activé, telle qu'elle est habituellement écrite (unités : concentrations, état de référence : concentration unitaire c^*).
- K^* : constante de l'équilibre thermodynamique entre les réactifs et le complexe activé (unités : nombre pur ; état de référence : concentration unitaire c^*).
- $K^{*\neq}$: constante d'équilibre d'activation (unités : nombre pur ; état de référence : concentration unitaire c^*). Dans cette constante est omise la contribution de la vibration critique de fréquence ν^\ddagger .
- n_i : nombre de moles du corps i .
- P° : pression unitaire dans le système de référence : 1 atmosphère (= 101 325 Pa). État standard (indice supérieur : °).
- R_1 : constante des gaz parfaits dont la valeur numérique dépend du choix de l'état de référence * choisi ($c^* = 1 \text{ mole} \cdot \text{volume}^{-1}$).
- T : température absolue en Kelvin.
- V : volume du gaz ou de la solution.
- v : vitesse de la réaction (unités : concentrations et temps).
- v_m : volume molaire du solvant (unités : $\text{volume} \cdot \text{mole}^{-1}$).
- ν^\ddagger : fréquence de la vibration critique dans le complexe activé.
- ν_i : coefficients stœchiométriques.
- Δn^\ddagger : (notée aussi $\sum_i \nu_i$) variation du nombre de moles lors de la formation du complexe activé à partir des réactifs.
- g_i, s_i, h_i : grandeurs molaires partielles du corps i , l'indice supérieur indiquant l'état de référence choisi : *, ° ou « pur ».
- $\Delta G^*, \Delta S^*, \Delta H^*$: enthalpie libre, entropie et enthalpie de formation



J.-F. Foucaut



G. Scacchi

du complexe activé à partir des réactifs [état de référence : $c^* = 1 \text{ mole} \cdot \text{volume}^{-1}$].

ΔG^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} : enthalpie libre, entropie et enthalpie d'activation [état de référence : $c^* = 1 \text{ mole} \cdot \text{volume}^{-1}$].
 ΔG° , ΔS° , ΔH° , ΔU° : mêmes grandeurs, plus l'énergie interne

d'activation mais correspondant à l'état standard [$P^{\circ} = 1 \text{ atmosphère} = 101\,325 \text{ Pa}$].

$\Delta G^{\text{pur} \ddagger}$, $\Delta S^{\text{pur} \ddagger}$, $\Delta H^{\text{pur} \ddagger}$: mêmes grandeurs d'activation, en phase liquide, correspondant à l'état de référence : corps « pur ».

1. Introduction

La Théorie du complexe activé (ou de l'état de transition, ou Théorie des vitesses absolues) est généralement présentée selon deux formulations :

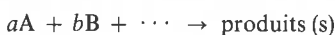
- une formulation qui fait appel à la thermodynamique statistique (calcul des constantes d'équilibres thermodynamiques par les fonctions de partition du complexe activé et des réactifs).
- une formulation dite « thermodynamique » qui utilise les fonctions usuelles de la thermodynamique phénoménologique.

Lorsque, dans un Cours de cinétique chimique, on est amené à traiter en détail la Théorie du complexe activé, on éprouve des difficultés d'exposition en ce qui concerne notamment l'évaluation de la variation d'entropie d'activation, difficultés liées aux problèmes d'états de référence et d'unités, dans la formulation « thermodynamique ».

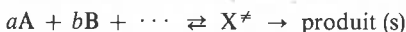
Ce problème se pose également au cinétiste qui, dans la présentation

2. Rappel succinct des hypothèses de la théorie du complexe activé

Considérons un processus élémentaire, écrit sous la forme très générale :



La Théorie suppose que, lors de cet acte élémentaire, les réactifs sont en équilibre avec le complexe activé X^{\ddagger} intermédiaire :



Appelons K_c^* la constante thermodynamique de cet équilibre (*) telle qu'elle est habituellement écrite :

$$K_c^* = \frac{(X^{\ddagger})}{(A)^a (B)^b \dots} \quad (\text{I})$$

La vitesse du processus élémentaire s'écrit alors :

$$v = v^{\ddagger} (X^{\ddagger}) \quad (\text{II})$$

où v^{\ddagger} est la fréquence de la vibration critique qui conduit à la décomposition de X^{\ddagger} en produit (s).

Donc :

$$v = v^{\ddagger} K_c^* (A)^a (B)^b \dots \quad (\text{III})$$

Traditionnellement la vitesse s'exprime en utilisant, outre le temps, des unités de concentration (ex : $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); la constante d'équilibre K_c^* s'exprime donc à l'aide des mêmes unités de

3. Formulation dite « thermodynamique » des vitesses

La constante d'équilibre K_c^* étant exprimée à l'aide de concentrations, ses dimensions sont en (concentration) $^{\Delta n^{\ddagger}}$ où Δn^{\ddagger} est la variation du nombre de moles lors de la formation du complexe activé, c'est-à-dire : $\Delta n^{\ddagger} = 1 - a - b - \dots$ (**).

(*) On suppose que le système est idéal, d'où l'emploi des concentrations et non des activités.

(**) Dans la suite on notera la variation du nombre de moles, indifféremment, Δn^{\ddagger} ou $\sum_i \nu_i$ (ν_i représentant les coefficients stœchiométriques lors de la formation du complexe activé à partir des réactifs).

de ses résultats expérimentaux, veut relier grandeurs thermodynamiques et paramètres cinétiques d'activation.

Ces difficultés proviennent du fait que la présentation en est souvent faite, même dans les ouvrages de base et les traités récents de cinétique chimique (1), de façon incomplète et parfois même incorrecte.

Deux notes, l'une de 1971 (2), l'autre de 1978 (3) traitent de ce problème, correctement mais partiellement. La dernière, en particulier, est très peu détaillée et n'envisage pas le cas des réactions en phase liquide. C'est la raison pour laquelle il nous a paru intéressant de reprendre ce délicat problème.

Notons que des erreurs analogues avaient d'ailleurs déjà été relevées en ce qui concerne les relations entre grandeurs thermodynamiques et paramètres cinétiques, pour deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre (2, 4).

concentration, mais nous verrons plus loin qu'il convient, en toute rigueur, de définir une constante K^* qui soit un nombre pur.

Le complexe activé X^{\ddagger} présente toutes les caractéristiques d'une molécule normale, à ceci près qu'un de ses modes de vibration est la vibration critique de fréquence ν^{\ddagger} . Le calcul de K^* peut donc se faire par la thermodynamique statistique, en évaluant les diverses fonctions de partition du complexe activé et des réactifs. Nous ne développerons pas cette approche. Rappelons simplement que la fonction de partition $(q_v)_{\nu^{\ddagger}}$ correspondant à un degré de liberté vibrationnel de fréquence ν^{\ddagger} s'écrit :

$$(q_v)_{\nu^{\ddagger}} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu^{\ddagger}}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu^{\ddagger}}{kT}\right)} \quad (\text{IV})$$

Dans le cas de la vibration critique, l'énergie de la liaison qui va se rompre tend vers zéro et donc la fréquence ν^{\ddagger} est très faible.

Alors : $\frac{h\nu^{\ddagger}}{kT} \ll 1$ et la relation IV devient :

$$(q_v)_{\nu^{\ddagger}} \simeq \frac{kT}{h\nu^{\ddagger}} \quad (\text{V})$$

Nous utiliserons cette relation approchée dans la suite du calcul. On peut également évaluer la constante d'équilibre K^* en utilisant les fonctions classiques de la thermodynamique phénoménologique. C'est cette approche qui est développée ci-dessous.

En toute rigueur, la constante thermodynamique K^* peut se définir par une relation du type :

$$K^* = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (\text{VI})$$

où ΔG^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} sont les variations d'enthalpie libre, d'entropie et d'enthalpie dans la réaction de formation du complexe activé à partir des réactifs, à la température T . L'état de référence (indice supérieur : *) pour ces grandeurs est l'état de concentration unitaire c^* (par exemple : $1 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$).

Cette constante est liée à la constante K_c^* couramment utilisée, par la relation :

$$K^* = \frac{K_c^*}{(c^*)^{\Delta n^*}} \quad (\text{VI bis})$$

On peut expliciter ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger .

ΔH^\ddagger s'écrit :

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^* + \sum_i v_i \left[\sum_j (H_i^\ddagger - H_0^*)_j \right] \quad (\text{VII})$$

où ΔH_0^* est la variation d'enthalpie au zéro absolu et où, pour chaque corps i (réactifs et complexe activé) de coefficient stœchiométrique v_i ,

on fait la somme $\sum_j (H_i^\ddagger - H_0^*)_j$ des contributions, à ΔH^\ddagger , des divers degrés de liberté j , translationnels, vibrationnels et rotationnels.

Pour le complexe activé, on sait que la vibration v^* est particulière. La relation VII peut s'écrire :

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^{* \neq} + (H^\ddagger - H_0^*)_{v^* \neq} \quad (\text{VIII})$$

où $(H^\ddagger - H_0^*)_{v^* \neq}$ représente la contribution de la vibration critique de fréquence v^* et $\Delta H^{* \neq}$ regroupe toutes les autres contributions, ainsi que le terme ΔH_0^* .

La thermodynamique statistique enseigne que :

$$(H^\ddagger - H_0^*)_{v^* \neq} = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln (q_{v^*})_{v^* \neq} \quad (\text{IX})$$

c'est-à-dire, compte tenu de V :

$$(H^\ddagger - H_0^*)_{v^* \neq} = RT \quad (\text{X})$$

La relation (VIII) s'écrit alors :

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^{* \neq} + RT \quad (\text{XI})$$

De la même façon, on peut expliciter ΔS^\ddagger :

$$\Delta S^\ddagger = \sum_i v_i \left(\sum_j S_j^\ddagger \right) \quad (\text{XII})$$

En sortant de cette somme le terme $(S_{v^*}^*)_{v^* \neq}$ correspondant à la vibration critique de fréquence v^* , on peut écrire :

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S^{* \neq} + (S_{v^*}^*)_{v^* \neq} \quad (\text{XIII})$$

Or :

$$(S_{v^*}^*)_{v^* \neq} = R \frac{\partial}{\partial T} [T \ln (q_{v^*})_{v^* \neq}]_P \quad (\text{XIV})$$

4. Comparaison avec la relation empirique d'Arrhenius

Il est intéressant d'exprimer la relation XVIII en fonction, non plus de l'enthalpie d'activation $\Delta H^{* \neq}$, mais de l'énergie d'activation expérimentale E_{exp} de la relation d'Arrhenius :

$$k_r = A \exp \left(- \frac{E_{\text{exp}}}{RT} \right) \quad (\text{XIX})$$

E_{exp} étant l'énergie d'activation déterminée à concentration constante. Afin d'en prendre le logarithme, il est nécessaire de mettre k_r sous la forme d'un nombre pur, c'est-à-dire de diviser k_r par ses dimensions : $(c^*)^{\Delta n^*} \cdot s^{-1}$. D'où :

$$\frac{d}{dT} \ln \left[\frac{k_r}{(c^*)^{\Delta n^*} \cdot s^{-1}} \right] = \frac{E_{\text{exp}}}{RT^2} \quad (\text{XX})$$

La relation XVIII s'écrit encore :

$$k_r = \frac{kT}{h} K^{* \neq} (c^*)^{\Delta n^*} \quad (\text{XXI})$$

donc :

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S^{* \neq} + R \ln \left(\frac{kT}{hv^*} \right) \quad (\text{XV})$$

Finalement la relation VI peut s'écrire :

$$K^* = \frac{K_c^*}{(c^*)^{\Delta n^*}} = \frac{kT}{hv^*} \exp \left(\frac{\Delta S^{* \neq}}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^{* \neq}}{RT} \right) \quad (\text{XVI})$$

La vitesse v devient (relation III) :

$$v = \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{\Delta S^{* \neq}}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^{* \neq}}{RT} \right) (c^*)^{\Delta n^*} (A)^a (B)^b \dots \quad (\text{XVII})$$

et la constante de vitesse k_r , définie par : $v = k_r (A)^a (B)^b \dots$ s'écrit :

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{\Delta S^{* \neq}}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^{* \neq}}{RT} \right) (c^*)^{\Delta n^*} \quad (\text{XVIII})$$

k_r s'exprime en $(\text{concentration})^{\Delta n^*} \cdot s^{-1}$, $\frac{kT}{h}$ étant en s^{-1} . $\Delta S^{* \neq}$ et

$\Delta H^{* \neq}$ sont appelés entropie et enthalpie d'activation de la réaction. La relation (XVIII) est généralement écrite, dans les ouvrages de cinétique, sans le terme $(c^*)^{\Delta n^*}$. Les exponentielles étant sans dimension, k_r serait alors en s^{-1} quelle que soit la molécularité de la réaction ce qui est, évidemment, incorrect. La distinction entre la constante K^* et l'expression usuelle de K_c^* a permis de lever cette difficulté.

Remarque

Il a déjà été suggéré d'utiliser une constante de vitesse « normalisée » k_n , en seconde⁻¹ quelle que soit la molécularité du processus

élémentaire : $k_n = \frac{k_r}{(c^*)^{\Delta n^*}}$. En fait, cette simplification formelle serait purement fictive puisque, dans le cas d'un processus autre que monomoléculaire, il serait nécessaire si on veut utiliser pratiquement la constante de vitesse, de connaître les unités de concentration employées pour justement « normaliser » cette constante sous la forme k_n .

Le calcul de k_n par la Théorie du complexe activé, c'est-à-dire par l'utilisation de la relation (XVIII) sans le terme $(c^*)^{\Delta n^*}$, poserait le même type de difficultés : le passage de k_n (en s^{-1}) à k_r (en unités correctes) ne peut se faire que si on connaît l'état de référence choisi pour calculer $\Delta G^{* \neq}$ (ou $\Delta S^{* \neq}$ et $\Delta H^{* \neq}$).

Finalement l'adoption de constantes de vitesse « normalisées », en s^{-1} , n'apporterait aucune simplification pour leur utilisation pratique et cette suggestion ne paraît donc pas devoir être retenue.

en posant :

$$K^{* \neq} = \exp \left(- \frac{\Delta G^{* \neq}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta S^{* \neq}}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^{* \neq}}{RT} \right) \quad (\text{XXII})$$

$K^{* \neq}$ est la constante d'équilibre d'activation. C'est une constante d'équilibre « incomplète » puisqu'on en a extrait le terme $\frac{kT}{hv^*}$ provenant de la vibration critique de fréquence v^* .

De XXI on tire :

$$\frac{d}{dT} \ln \left[\frac{k_r}{(c^*)^{\Delta n^*} \cdot s^{-1}} \right] = \frac{1}{T} + \frac{d}{dT} \ln K^{* \neq} \quad (\text{XXIII})$$

Il faut donc évaluer $\frac{d}{dT} \ln K^{* \neq}$.

4.1. Réactions en phase gazeuse

L'état de référence servant à calculer $K^{*\neq}$ étant la concentration unitaire, la variation de $K^{*\neq}$ avec la température est reliée à l'énergie interne d'activation $\Delta U^{0*\neq}$ correspondant à l'état standard : 1 atmosphère (cf. : Annexe 1), par :

$$\frac{d}{dT} \text{Ln } K^{*\neq} = \frac{\Delta U^{0*\neq}}{RT^2} \quad (\text{XXIV})$$

La relation XXIII devient :

$$\frac{d}{dT} \text{Ln} \left[\frac{k_r}{(c^*)^{\Delta n^*} \cdot s^{-1}} \right] = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^{0*\neq}}{RT^2} = \frac{RT + \Delta U^{0*\neq}}{RT^2} \quad (\text{XXV})$$

La comparaison avec XX donne :

$$E_{\text{exp}} = \Delta U^{0*\neq} + RT \quad (\text{XXVI})$$

ou :

$$E_{\text{exp}} = \Delta H^{0*\neq} - \Delta(PV) + RT \quad (\text{XXVII})$$

soit, pour des gaz parfaits :

$$E_{\text{exp}} = \Delta H^{0*\neq} - \Delta n^* RT + RT \quad (\text{XXVIII})$$

Donc :

$$\boxed{E_{\text{exp}} = \Delta H^{0*\neq} + RT(1 - \Delta n^*)} = \Delta H^{*\neq} + RT(1 - \Delta n^*) \quad (\text{XXIX})$$

Dans l'Annexe 1, on montre, d'autre part, que :

$$\Delta S^{*\neq} = \Delta S^{0*\neq} - \Delta n^* R \text{Ln} \frac{c^* R_1 T}{P^0} \quad (\text{XXX})$$

En remplaçant, dans XVIII, $\Delta H^{*\neq}$ et $\Delta S^{*\neq}$ pour leur valeur, on obtient finalement :

$$\boxed{k_r = \exp(1 - \Delta n^*) \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) \left(\frac{c^* R_1 T}{P^0}\right)^{-\Delta n^*} (c^*)^{\Delta n^*}} \quad (\text{XXXI})$$

Dans cette expression les exponentielles portent bien sur des nombres sans dimension, $\left(\frac{c^* R_1 T}{P^0}\right)^{-\Delta n^*}$ est également sans dimension, mais la valeur numérique de $R_1 T$ dépend, évidemment, des unités choisies pour le système de référence *. Les dimensions de k_r sont imposées par $\frac{kT}{h} : s^{-1}$ et $(c^*)^{\Delta n^*}$.

4.1.1. Réactions monomoléculaires

Alors : $\Delta n^* = 0$, donc :

$$\boxed{E_{\text{exp}} = \Delta H^{0*\neq} + RT} \quad (\text{XXXII})$$

et k_r s'écrit :

$$\boxed{k_1 = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right)} \quad (\text{XXXIII})$$

k_1 est bien en s^{-1} .

4.1.2. Réactions bimoléculaires

Alors : $\Delta n^* = -1$, donc :

$$E_{\text{exp}} = \Delta H^{0*\neq} + 2RT \quad (\text{XXXIV})$$

et k_r s'écrit :

$$k_2 = e^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) \frac{c^* R_1 T}{P^0} (c^*)^{-1} \quad (\text{XXXV})$$

k_2 est bien en : (concentration) $^{-1} \cdot s^{-1}$.

D'un point de vue pratique XXXV se « simplifie » en :

$$\boxed{k_2 = e^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0*\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) R_1 T} \quad (\text{XXXV bis})$$

Par exemple, si on désire k_2 en $l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot s^{-1}$, comme $P^0 = 1$ atmosphère (= 101 325 Pa), R_1 aura la valeur numérique suivante : $R_1 = 0,08206 l \cdot \text{atm}^1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot K^{-1}$ (cf. : Annexe 1). Notons que l'omission, souvent faite, du facteur $R_1 T$ conduit, dans ce cas, à une valeur de k_2 erronée d'un facteur 25, à la température ordinaire.

4.2. Réactions en solution diluée

On ne raisonnera que sur des réactions en solution très diluée. La solution sera supposée idéale et on ne fera intervenir que des concentrations dans l'expression des constantes d'équilibre thermodynamiques (*).

L'état de référence en solution est généralement le corps pur hypothétique extrapolé de l'état infiniment dilué. Cet état de référence sera noté avec l'indice supérieur : « pur », l'état de référence : concentration unitaire c^* étant, comme en phase gazeuse, noté avec l'indice supérieur : *

On a : $c_i = \frac{n_i}{V}$ où n_i est le nombre de moles du corps i , dans le volume total V de solution.

Si les solutions sont très diluées, V est pratiquement le volume du solvant. Le titre molaire s'écrit : $x_i = \frac{n_i}{n}$, n étant le nombre de moles total, ici peu différent du nombre de moles de solvant. Donc :

$$x_i = \frac{c_i V}{n} \simeq c_i v_m \quad (\text{XXXVI})$$

où v_m est le volume molaire du solvant.

D'après l'Annexe 2 :

$$\frac{d}{dT} \text{Ln } K^{*\neq} \simeq \frac{\Delta H_{\text{pur}^*}}{RT^2} \quad (\text{XXXVII})$$

La relation XXIII s'écrit donc :

$$\frac{d}{dT} \text{Ln} \left[\frac{k_r}{(c^*)^{\Delta n^*} \cdot s^{-1}} \right] \simeq \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_{\text{pur}^*}}{RT^2} \quad (\text{XXXVIII})$$

et la comparaison avec (XX) donne :

$$\boxed{E_{\text{exp}} \simeq \Delta H_{\text{pur}^*} + RT = \Delta H^{*\neq} + RT} \quad (\text{XXXIX})$$

(*) On sait que la constante de vitesse k' , dans le cas d'une réaction en solution réelle, est reliée à la constante de vitesse k_0 de la solution infiniment diluée (idéale) par : $\frac{k'}{k_0} = \frac{\gamma_A \gamma_B \dots}{\gamma_{x^*}}$ où les γ sont les coefficients d'activité des réactifs et du complexe activé. C'est la valeur k_0 qui est déterminée dans le paragraphe 4.2.

Cette relation est analogue à XXXII, pour une réaction monomoléculaire, en phase gazeuse, à la différence des états de référence près, et est valable aussi bien pour les réactions monomoléculaires que pour les réactions bimoléculaires.

D'après l'Annexe 2 :

$$\Delta S^{*\neq} = \Delta S_{\text{pur}\neq} - \Delta n^\neq R \ln(c^*v_m) \quad (\text{XL})$$

Le remplacement de $\Delta S^{*\neq}$ et $\Delta H^{*\neq}$, dans XVIII, conduit à la relation XLI :

$$k_r = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{pur}\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) (c^*v_m)^{-\Delta n^\neq} (c^*)^{\Delta n^\neq}$$

Dans cette expression, les exponentielles portent bien sur des nombres sans dimension, $(c^*v_m)^{-\Delta n^\neq}$ est également sans dimension, la valeur numérique de v_m dépendant, évidemment, de l'état de référence : concentration unitaire c^* . Les dimensions de k_r sont données par $\frac{kT}{h} : s^{-1}$ et $(c^*)^{\Delta n^\neq}$.

Annexe 1 : Changement d'états de référence en phase gazeuse

Les deux états de référence sont :

- celui de concentration unitaire (indice supérieur *),
- l'état standard (indice supérieur °).

Dans un mélange parfait de gaz parfaits, l'enthalpie libre molaire partielle du gaz i peut s'écrire (*) :

- soit :

$$g_i(T, P, x_i) = g_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (\text{A.1})$$

avec, comme état de référence, l'état standard $P^\circ = 1$ atmosphère (= 101 325 Pa). P_i est la pression partielle de i ($P_i = x_i P$) exprimée en atmosphère ; x_i est le titre molaire de i .

- soit :

$$g_i(T, P, c_i) = g_i^*(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^*} \quad (\text{A.2})$$

avec, comme état de référence, l'état de concentration unitaire c^* (par exemple : 1 mole.l⁻¹), la concentration c_i étant exprimée dans les mêmes unités que c^* .

Si les gaz sont parfaits : $P_i V = n_i R_1 T$ en unités cohérentes ou $P_i = c_i R_1 T$.

Par exemple, si P_i est en atmosphère, V en litre et c_i en mole.l⁻¹

$$R_1 = 0,08206 \text{ l.atm.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

g_i s'écrit :

$$g_i(T, P, x_i) = g_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = g_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i R_1 T}{P^\circ}$$

La comparaison avec la relation (A.2) conduit à :

$$g_i^*(T) = g_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c^* R_1 T}{P^\circ} \quad (\text{A.3})$$

(*) L'enthalpie libre molaire partielle du corps i , à la température T , sous la pression P , et pour une composition donnée sera notée indifféremment : $g_i(T, P, c_i)$ ou $g_i(T, P, x_i)$.

4.2.1. Réactions monomoléculaires

Alors : $\Delta n^\neq = 0$ et la constante de vitesse s'écrit :

$$k_1 = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{pur}\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) \quad (\text{XLII})$$

k_1 est bien en s^{-1} .

4.2.2. Réactions bimoléculaires

Alors : $\Delta n^\neq = -1$ et k_r s'écrit :

$$k_2 = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{pur}\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) (c^*v_m)(c^*)^{-1} \quad (\text{XLIII})$$

k_2 est bien en : (concentration)⁻¹.s⁻¹.

La relation XLIII se « simplifie » en :

$$k_2 = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{pur}\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{exp}}}{RT}\right) v_m \quad (\text{XLIII bis})$$

D'un point de vue pratique, si on désire k_2 en l.mole⁻¹.s⁻¹, v_m sera en : l.mole⁻¹. Si le solvant est l'eau : $v_m \simeq 0,018$ l.mole⁻¹.

le terme $\frac{c^* R_1 T}{P^\circ}$ étant sans dimension et la valeur numérique de R_1 dépendant de l'état de référence * choisi.

L'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépendant que de la température :

$$h_i^*(T) = h_i^\circ(T), \text{ donc } \Delta H^{*\neq} = \Delta H^{\circ\neq} \quad (\text{A.4})$$

La constante d'équilibre $K(T)$ (référence État standard : 1 atmosphère) s'écrit :

$$K(T) = \exp\left[-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right] = \exp\left[\frac{\Delta S^\circ(T)}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^\circ(T)}{RT}\right] \quad (\text{A.5})$$

donc :

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} \quad (\text{A.6})$$

Introduisons la constante d'équilibre $K^*(T)$ se rapportant à un autre état de référence : concentration unitaire c^* :

$$K^*(T) = \exp\left[-\frac{\Delta G^*(T)}{RT}\right] \quad (\text{A.7})$$

Compte tenu de la relation entre $g_i^*(T)$ et $g_i^\circ(T)$, on a :

$$\ln K^*(T) = -\frac{\Delta G^*(T)}{RT} = -\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT} - \Delta n \ln \left(\frac{c^* R_1 T}{P^\circ}\right) \quad (\text{A.8})$$

donc :

$$\frac{d}{dT} \ln K^*(T) = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} - \frac{\Delta n}{T} = \frac{\Delta U^\circ(T)}{RT^2} \quad (\text{A.9})$$

D'où la formule XXIV :

$$\frac{d}{dT} \ln K^{*\neq} = \frac{\Delta U^{\circ\neq}}{RT^2} \quad (\text{XXIV})$$

D'autre part :

$$s_i^*(T) = \frac{h_i^*(T) - g_i^*(T)}{T} = \frac{h_i^\circ(T) - g_i^\circ(T) - RT \ln \frac{c^* R_1 T}{P^\circ}}{T}$$

$$s_i^*(T) = s_i^\circ(T) - R \ln \frac{c^* R_1 T}{P^\circ}$$

Donc :

$$\Delta S^{*\neq} = \Delta S^{\circ\neq} - \Delta n^\neq R \ln \frac{c^* R_1 T}{P^\circ} \quad (\text{XXX})$$

Annexe 2 : Changement d'état de référence en phase liquide

• Dans l'état de référence : concentration unitaire c^* , g_i s'écrit : Or :

$$g_i(T, P, c_i) = g_i^*(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^*} \quad (\text{A.2})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_i^{\text{pur}}(T, P)}{RT} \right) \right]_P = \frac{-RT s_i^{\text{pur}}(T, P) - R g_i^{\text{pur}}(T, P)}{R^2 T^2}$$

$$= \frac{-T s_i^{\text{pur}}(T, P) - g_i^{\text{pur}}(T, P)}{RT^2}$$

$$= \frac{-h_i^{\text{pur}}(T, P)}{RT^2} \quad (\text{A.14})$$

c_i étant exprimée dans les unités de c^* .

• Dans l'état de référence : corps « pur », g_i s'écrit :

$$g_i(T, P, x_i) = g_i^{\text{pur}}(T, P) + RT \ln x_i \quad (\text{A.10})$$

Donc :

$$g_i^*(T) \simeq g_i^{\text{pur}}(T, P) + RT \ln \frac{c^* x_i}{c_i}$$

Si on s'intéresse au cas des solutions idéales très diluées, cette relation peut s'écrire (cf. relation XXXVI) :

$$g_i^*(T) = g_i^{\text{pur}}(T, P) + RT \ln (c^* v_m) \quad (\text{A.11})$$

D'autre part :

$$\Delta H^{*\neq} = \Delta H^{\text{pur}\neq}$$

car, en solution idéale, $h_i^*(T) = h_i^{\text{pur}}(T, P)$.

On a :

$$\ln K^*(T) = - \frac{\Delta G^*(T)}{RT} = - \sum_i v_i \frac{g_i^*(T)}{RT} \quad (\text{A.13})$$

Donc :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_i^*(T)}{RT} \right) \right]_P = - \frac{h_i^{\text{pur}}(T, P)}{RT^2} + \frac{1}{v_m} \left(\frac{\partial v_m}{\partial T} \right)_P$$

$$= - \frac{h_i^{\text{pur}}(T, P)}{RT^2} + \alpha \quad (\text{A.15})$$

Le coefficient α des corps condensés est très faible et, pratiquement :

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K^{*\neq} \simeq \frac{\Delta H^{\text{pur}\neq}}{RT^2} \quad (\text{XXXVII})$$

D'autre part

$$s_i^*(T) = \frac{h_i^*(T) - g_i^*(T)}{T} = \frac{h_i^{\text{pur}}(T, P) - g_i^{\text{pur}}(T, P) - RT \ln (c^* v_m)}{T}$$

$$s_i^*(T) = s_i^{\text{pur}}(T, P) - R \ln (c^* v_m)$$

Donc :

$$\Delta S^{*\neq} = \Delta S^{\text{pur}\neq} - \Delta n^\neq R \ln (c^* v_m) \quad (\text{XL})$$

Bibliographie.

(1) par exemple :

- S. W. Benson, « The Foundations of Chemical Kinetics », McGraw Hill, New York (1960).
- K. J. Laidler, « Chemical Kinetics », Mc Graw Hill, New York (1965).
- G. B. Skinner, « Introduction to Chemical Kinetics », Academic Press, New York (1974).
- A. A. Frost et R. G. Pearson, « Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions », John Wiley, 2nd ed., New York (1961).
- G. Pannetier et P. Souchay, « Chimie générale. Cinétique chimique », Masson, Paris (1964).

- G. G. Hammes, « Principles of Chemical Kinetics », Academic Press, New York (1978).
- M. F. R. Mulcahy, « Gas Kinetics », Studies in Modern Chemistry », Nelson. Londres (1973).
- M. Boudart, « Kinetics of Chemical Processes », Prentice Hall, Englewood (1968).
- C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, « Comprehensive Chemical Kinetics », Vol. 2, The Theory of Kinetics, Elsevier (1969).
- (2) D. M. Golden, *J. Chem. Educ.*, 1971, **48** (4), 235.
- (3) P. J. Robinson, *J. Chem. Educ.*, 1978, **55** (8), 509.
- (4) C. Richard, R. Martin et D. Balesdent, *J. Chimie phys.*, 1971, **68** (4), 703.