

Relations entre paramètres cinétiques et grandeurs thermodynamiques

Cas des réactions réversibles, se produisant en phase gazeuse, sans variation de volume

Stanislas Antonik* maître de conférences

Summary : *Relations between kinetic parameters and thermodynamic quantities.*

I. Gas-phase reversible reactions at constant number of moles

Kinetic parameters (activation energies and pre-exponential factors) of radical isomerization reactions and elementary processes (radical + molecule) occurring reversibly in the gas phase are connected with the corresponding thermodynamic quantities (internal energy changes and entropies in the standard state). The activated complex theory enables to calculate the rate constants of the direct and reverse reactions in a very simple way. The calculated and the experimental values, when available, are of the same order of magnitude.

Mots clés : *Loi d'Arrhenius, théorie du complexe activé, variations d'énergie interne et d'entropie standard.*

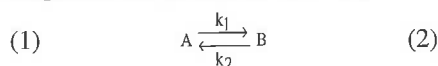
Key-words : *Arrhenius law, activated complex theory, internal energy and entropy standard changes.*

Les paramètres cinétiques de réactions simples (c'est-à-dire qui obéissent à un ordre) ou de processus élémentaires (l'ordre étant égal à la molécularité) peuvent être déterminés à partir de grandeurs thermodynamiques correspondantes et inversement. Bien que le principe de la méthode ait été exposé depuis longtemps [1], des erreurs d'application sont relevées dans la littérature [2-5] de sorte qu'il ne paraît pas inutile de revenir sur ce point. De plus, en dépit de l'existence d'un certain nombre de résultats expérimentaux montrant la variation des constantes de vitesse de processus élémentaires sous faible pression, dues à des effets de parois indéniables [3], la plupart des auteurs ne semblent pas en tenir compte, poussant jusqu'à considérer à tort ces effets comme négligeables.

* Laboratoire de cinétique et chimie de la combustion, UMR CNRS 8522 « Physico-chimie des processus de combustion », Université des Sciences et Technologies de Lille, bât. C11, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.67.22 Fax : 03.20.43.69.77.
E-mail : secretariat-lc3@univ-lille1.fr

Aperçu théorique

Considérons, en phase gazeuse et à l'équilibre les processus (1) et (2) :



leur constante de vitesse k_1 et k_2 sont liées à la valeur de la constante cinétique K_p (sans dimension) par la relation, écrite sous la forme (a) :

$$(a) \quad \frac{k_1}{k_2} = K_p = \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{à volume constant})$$

avec ΔF^\ddagger = variation d'énergie libre moléculaire (rapportée à la mole).

La plupart des réactions simples et élémentaires suivent la loi empirique d'Arrhenius [6] proposée en 1889 visiblement par analogie avec la loi de van't Hoff relative au déplacement des équilibres avec la température T :

$$(b) \quad \frac{d \ln |k|}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

avec $|k|$ = valeur numérique de k

Si E ne varie pas avec la température, l'intégration donne :

$$(c) \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

la constante A également caractéristique de la réaction étudiée s'appelle le facteur de fréquence.

Les conditions de validité de cette loi (à volume constant) sont énoncées dans l'article [7]. Rappelons que deux méthodes permettent de déterminer les énergies d'activation d'Arrhenius :

- détermination issue de l'équation de vitesse,

- détermination issue de l'équation intégrée reliant le degré d'évolution au temps, à condition de prendre deux précautions, c'est-à-dire, partant des mêmes concentrations initiales, de mesurer les grandeurs (temps ou vitesse) pour le même degré d'avancement de la réaction (autrement dit, il faut travailler à $\frac{P}{T} = \text{constante}$).

Remarque importante :

Dans le cas des équilibres : $A \rightleftharpoons B$ et $A + B \rightleftharpoons C + D$, pour déterminer l'avancement de la réaction, il faut impérativement suivre en fonction du temps, soit la disparition d'un réactif ou soit l'apparition d'un produit (par chromatographie en phase gazeuse, polaro-

graphie après piégeage du composé dosé, ou spectrographie IR, etc.).

Ces précautions sont rarement respectées ; les valeurs expérimentales des énergies d'activation, citées dans la littérature peuvent être passablement erronées. C'est ainsi que l'on constate (voir *figure 1* : triangle situé dans le domaine d'étude), selon que l'on opère à $P = cte$, on trouve une valeur X présumée de l'énergie d'activation et, à $\frac{P}{T} = cte$,

la valeur expérimentale de l'énergie d'activation E_1 . Cette dernière est supérieure, d'une valeur comprise entre zéro et 20 %, de celle de X , selon le type de réaction.

Remarquons que la relation (a) observée à volume constant, dérivée logarithmiquement par rapport à T , donne :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln |k_1|}{dT} - \frac{d \ln |k_2|}{dT}$$

par suite, d'après les relations d'Arrhenius pour k_1 et k_2 et la relation de van't Hoff pour K_p :

$$(d) \quad E_1 - E_2 = \Delta_r U_i^\circ \quad (\text{variation d'énergie interne moléculaire})$$

La relation (c) conduit à :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{A_1}{A_2} - \frac{E_1 - E_2}{RT}$$

mais comme à la température d'inversion on a $\frac{k_1}{k_2} = 1$, c'est-à-dire la température T_i° à laquelle les deux vitesses sont égales, par suite :

$$(e) \quad \ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{E_1 - E_2}{RT_i^\circ} = \frac{\Delta_r U_i^\circ}{RT_i^\circ} = \frac{\Delta_r S_i^\circ}{R}$$

Lorsqu'on désire calculer à 298 K des grandeurs thermodynamiques standard (1 bar depuis 1982 et non plus 1 atm) à partir de paramètres cinétiques (A et E), il est commode d'écrire les relations (d) et (e) sous les formes suivantes :

$$(f) \quad E_1 - E_2 = \Delta_r U_{298}^\circ + \int_{298}^{T_i^\circ} \Sigma C_v \, dT$$

$$(g) \quad R \ln \frac{A_1}{A_2} = \Delta_r S_i^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_i^\circ} \Sigma C_v \cdot \frac{dT}{T}$$

Réactions d'isomérisation

Les réactions d'isomérisation jouent un rôle très important dans les réactions de pyrolyse et surtout dans les réactions de combustion où, notamment, elles permettent de différencier les méca-

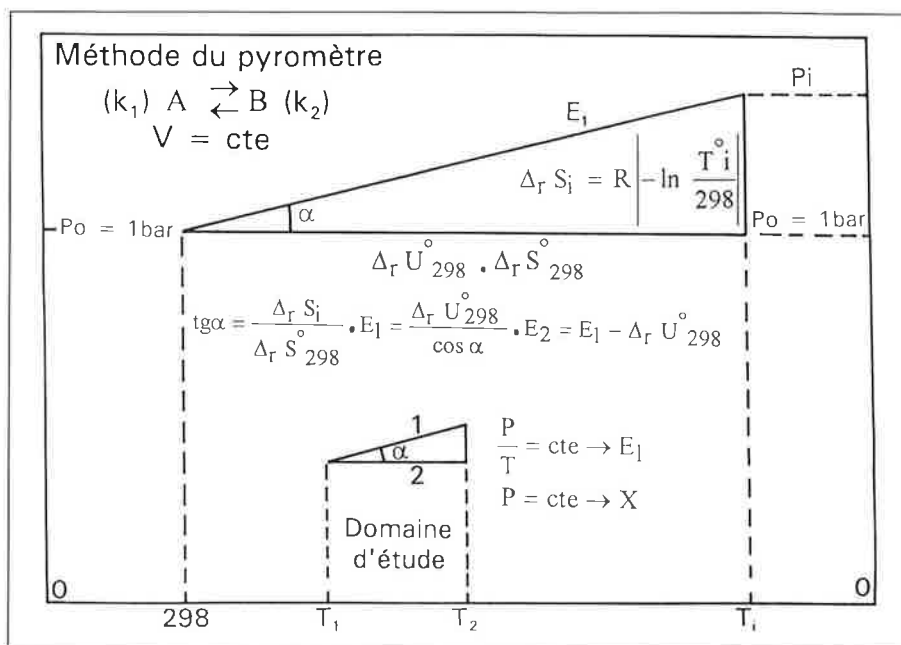


Figure 1 - Méthode du pyromètre : obtention de E_1 en travaillant à $\frac{P}{T} = cte$; obtention de $\Delta_r U_{298}^\circ$ en travaillant à $P = cte$.

nismes qui conduisent aux différents lobes [8]. Les données thermo-chimiques concernant les réactions qui suivent sont issues du livre de S.W. Benson [4].

D'une manière générale, les réactions de décomposition, de combustion, de pyrolyse sont étudiées par la méthode du pyromètre de Mallard et Le Chatelier [7, 9]. Elle est parfaitement adaptée à la mesure d'une énergie d'activation d'une réaction en tra-

vailant à concentration constante car elle permet commodément de faire varier la température dans un intervalle très large (jusqu'à 1 000 °C très facilement). Elle permet aussi d'atteindre les facteurs pré-exponentiels, les pressions pouvant évoluer de 1 à 1 100 hPa.

D'un point de vue thermodynamique en effectuant les calculs sur le triangle semblable (*figure 2*), de base située à la pression de référence de 1 bar et comprise dans l'intervalle de tempé-

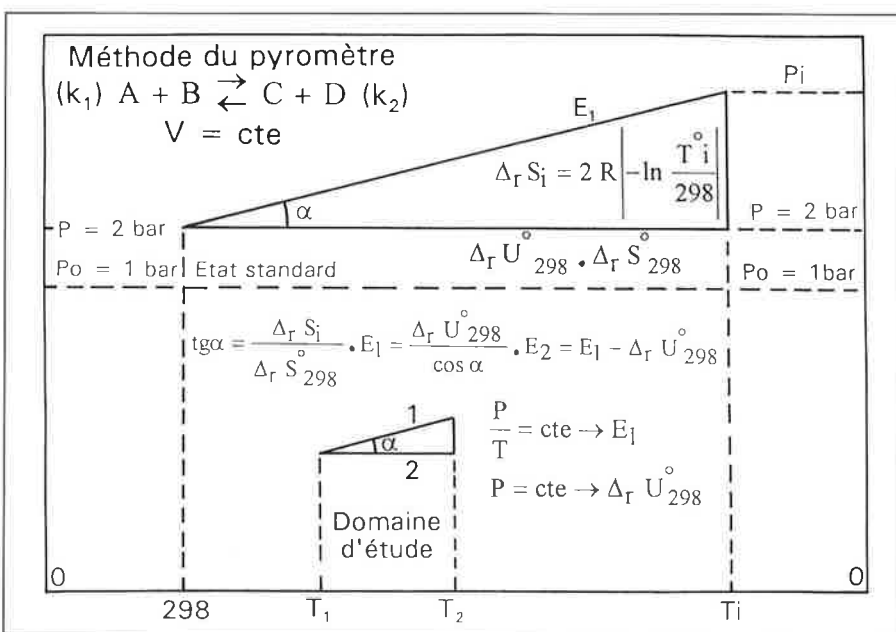


Figure 2 - Énergies d'activation et facteurs préexponentiels des processus direct et inverse : $A + B \rightleftharpoons C + D$.

ture 298 K à T_i^0 (température d'inversion), on peut atteindre en réalité les deux énergies d'activation E_1 et E_2 , mais aussi le rapport $\frac{A_1}{A_2}$.

Principe de la méthode de calcul

On peut, tout d'abord, simplifier les formules (f) et (g). En effet, dans la méthode du pyromètre, comme on opère à $p_o v_o = cte$, la quantité de matière introduite diminue avec la température. C'est ainsi que si on introduit 1 mol de gaz parfait, dans les conditions normales de pression $P_o = 1$ bar et de température (298 K donnés dans les tables), il ne subsiste plus à T_i^0 que : $\frac{298}{T_i^0}$ mol. Ce qui fait une variation du nombre de mole : $\Delta n = \frac{(T_i^0 - 298)}{T_i^0}$, soit une

variation moyenne par degré, de : $\frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{T_i^0}$.

Dans ces conditions, on aura (pour des gaz parfaits) :

$$\int_{298}^{T_i^0} C_v \cdot dT = \frac{3}{2} R \frac{1}{T_i^0} (T_i^0 - 298) = \epsilon_1 \approx 0$$

(la valeur de ϵ_1 peut être négligée devant celle de ΔrU_{298}^0)

et $\int_{298}^{T_i^0} C_v \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} R \frac{1}{T_i^0} \ln \frac{T_i^0}{298} = \epsilon_2 \approx 0$

(la valeur de ϵ_2 peut être négligée également devant celle de ΔrS_{298}^0).

Par conséquent, (f) et (g) se simplifient en :

$$\Delta rU_i^0 \approx \Delta rU_{298}^0 \quad \text{et} \quad \Delta rS_i^0 \approx \Delta rS_{298}^0$$

A la température d'inversion, on aura donc :

$$\Delta rU_{298}^0 - T_i^0 \Delta rS_{298}^0 \approx 0 \text{ d'où } T_i^0$$

Remarque : D'un point de vue thermodynamique, en opérant selon ce mode expérimental, tout se passe comme si on avait 1 mol de gaz évoluant avec la température avec un $\Sigma C_v \approx 0$. En thermodynamique, il s'agit de l'approximation d'Ellingham, qui en pratique est en fait presque une réalité physique.

Mais à la température d'inversion, la pression augmente de P_o à P_i (puisque on opère à $\frac{P}{T} = cte$). La variation d'entropie pour 1 mol diminue de :

$$(S_i)_{P_i} - (S_i)_{P_o} = -R \ln \frac{T_i^0}{298}$$

pour simplifier, on notera :

$$\Delta rS_i = R \left[-\ln \frac{P_i}{P_o} \right] = R \left[-\ln \frac{T_i^0}{298} \right] \quad (\text{loi de Maxwell})$$

Par conséquent, on dispose de tous les éléments pour déterminer les facteurs cinétiques, à partir des facteurs thermodynamiques.

La relation : $\Delta rU_{298}^0 - T_i^0 \Delta rS_{298}^0 \approx 0$, fournit T_i^0 . A T_i^0 , on peut calculer,

$$\lg \alpha = \frac{\Delta rS_i}{\Delta rS_{298}^0}, \text{ d'où } \alpha \text{ et } \cos \alpha. \text{ Enfin :}$$

$$E_1 = \frac{\Delta rU_{298}^0}{\cos \alpha}; E_2 = E_1 - \Delta rU_{298}^0 \quad \text{et} \quad \ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$$

$$\text{soit } \lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$$

Utilisation de la théorie du complexe activé

Pour une réaction monomoléculaire, d'après la théorie du complexe activé [4,10], le facteur A_1 est donné par la relation :

$$A_1 = \frac{e k T_i^0}{h} \exp \left(\frac{\Delta rS_i^*}{R} \right)$$

k : constante de Boltzman

h : constante de Planck

ΔrS_i^* : variation d'entropie d'activation de la réaction, à la température d'inversion.

Évaluation de ΔrS_i^*

Pour l'équilibre $A \rightleftharpoons B$, à la température T_i^0 , on a $\Delta rF_i^0 = 0$, ce qui veut dire que la fonction énergie libre passe par un minimum pour un avancement $\xi = 0,5$ mol. Ceci se traduit à l'équilibre

$$\text{par : } P_{\frac{A}{2}} = P_B = 1$$

C'est en postulant que la variation d'entropie d'activation de la réaction est égale à la variation d'entropie qui disparaît avant d'atteindre l'équilibre, c'est-à-dire ici :

$$\Delta rS_i^* = \frac{1}{2} \Delta rS_i^0 \approx \frac{1}{2} \Delta rS_{298}^0$$

que l'on obtient des valeurs cinétiques, les plus proches des valeurs expérimentales, quand elles sont fournies.

En pratique, on aura les relations :

$$\lg |A_1| = 10,75 + \lg |T_i^0| + 0,434 \cdot \frac{\Delta rS_{298}^0}{2R}$$

mais comme $\lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$, on en

déduit $\lg |A_2| = \lg |A_1| - 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$.

Confrontation expérimentale

Soient dans le *tableau I*, trois réactions d'isomérisation, concernant un transfert d'un atome d'hydrogène et une quatrième sur un transfert d'un radical. On obtient aisément :

- les températures d'inversion T_i^0 , et en utilisant le triangle « thermo-

Tableau I - Paramètres cinétiques de réactions d'isomérisation courantes.

Réactions	T_i^0 K	ΔrS_i^* J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	E_1 kJ.mol ⁻¹	$\lg A_1 $ A ₁ s ⁻¹	E_2 kJ.mol ⁻¹	$\lg A_2 $ A ₂ s ⁻¹
$\text{CH}_3\overset{\circ}{\text{C}}\text{HCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2$		$\Delta rU_{298}^0 = 14,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 7,5 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	
	1 895	3,75	32,42	14,23	18,21	13,84
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\circ}{\text{C}}\text{HCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2$		$\Delta rU_{298}^0 = 21,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 7,1 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	
	3 002,5	3,55	26,08	14,42	4,77	14,05
$(\text{CH}_3)_3\overset{\circ}{\text{C}} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CH}\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2$		$\Delta rU_{298}^0 = 23,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 2,5 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	
	9 530,5	1,25	26,90	14,80	3,07	14,67
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\overset{\circ}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$		$\Delta rU_{298}^0 = 0,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 14,6 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$	
	57,5	7,3	1,15	12,89	0,31	12,13

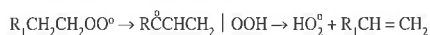
cinétique », de base située dans l'état standard,

- les énergies d'activation et les facteurs cinétiques des deux réactions directes et inverses, ainsi que les valeurs des entropies d'activation.

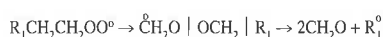
Les estimations d'origine expérimentale concernant les transferts d'atome d'hydrogène, fournissent des valeurs d'énergie d'activation plus élevées, voisines de 40 kJ. mol⁻¹ [3] mais des facteurs préexponentiels manifestement trop faibles [11] : lg|A| ≈ 11 à 12 avec A en s⁻¹. On montrera en effet dans un prochain article qu'avec une telle valeur du facteur préexponentiel le processus est thermodynamiquement impossible.

Remarque : Pour la réaction de transfert d'un radical (dernière réaction du tableau I), en raison de la faible valeur de T_i^o = 57,5 K, les valeurs des facteurs préexponentiels, certes plus faibles à cause de l'encombrement stérique, sont néanmoins sous-estimées, car l'application de l'approximation d'Ellingham dans ce cas précis conduit à une erreur relative de 8 % par défaut. En première approximation à cette température il faudrait que lg|A₂| soit au moins égal à 12,51 pour que la réaction inverse soit possible, ce qui conduit à une valeur corrigée de lg|A₁| au moins égale à 13,30.

Si on considère, à titre d'exemples, les deux types d'isomérisation-décomposition, qui entrent en jeu dans les réactions de combustion des composés hydrocarbonés, celle de Semenov, schématisée suivant :



et celle de Shtern, schématisée selon :



En aucun cas, cette dernière avec une énergie d'activation d'Arrhenius nettement plus faible que celle de Semenov ne peut être passée sous silence, comme le font hélas beaucoup d'auteurs.

Réactions bimoléculaires

Le triangle thermocinétique pour une réaction bimoléculaire est modifié, car si en pratique on place 2 mol de gaz dans le volume standard V_o, on se retrouve initialement sous une pression

de 2 bar. A la température d'inversion, la pression à l'introduction augmentera de P à P_i (puisqu'on opère à $\frac{P}{T} = \text{cte}$).

La variation d'entropie pour 2 mol diminue de : $-2R \ln \frac{P_i}{P} = -2R \ln \frac{T_i^o}{298}$ (figure 2).

On dispose là des éléments pour déterminer les énergies d'activation à partir des facteurs thermodynamiques. La relation $\Delta rU_{298}^\circ - T_i^o \cdot \Delta rS_{298}^\circ \approx 0$, fournit

$$T_i^o \cdot A \cdot T_i^o, \text{ on peut calculer } \lg \alpha = \frac{\Delta rS_i^\circ}{\Delta rS_{298}^\circ},$$

d'où α et cos α. Enfin : $E_1 = \frac{\Delta rU_{298}^\circ}{\cos \alpha}$ et

$E_2 = E_1 - \Delta rU_{298}^\circ$. Mais comme la variation d'entropie standard ne varie pas avec la pression (réaction sans variation de volume), on a aussi :

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{\Delta rS_{298}^\circ}{R} \text{ soit } \lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \cdot \frac{\Delta rS_{298}^\circ}{R}$$

Calcul de A₁ et A₂

Pour une réaction bimoléculaire, d'après la théorie du complexe activé selon Dellacherie *et al* [10], le facteur A₁ est donné par la relation :

$$A_1 = e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{\Delta S_i^\circ}{R} \right)$$

Évaluation de ΔrS_i^o

Pour l'équilibre A + B ⇌ C + D, à la température T_i^o, on a : ΔrF_i^o = 0, ce qui veut dire que la fonction énergie libre passe par un minimum pour un avancement ξ = 0,5 mol.

$$\text{Soit à l'équilibre : } P_A = P_B = P_C = P_D = \frac{1}{4}$$

$$\text{Donc } \Delta rS_i^\circ = \frac{3}{4} \Delta rS_1^\circ \approx \frac{3}{4} \Delta rS_{298}^\circ.$$

$$\text{Par conséquent : } A_1 = e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^\circ}{4 R} \right)$$

mais ceci est valable dans l'état P = 2 bar. Autrement dit lorsque la pression est multipliée par 2, la constante K_p est élevée au carré. En revenant dans l'état standard : P = 1 bar, on a :

$$A_1 = \sqrt{e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^\circ}{4 R} \right)}$$

soit en pratique :

$$\lg |A_1| = \frac{1}{2} \left(11,19 + \lg |T_i^o| + 0,434 \frac{3 \Delta rS_{298}^\circ}{4 R} \right)$$

comme $\lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^\circ}{R}$ est indépendant

de la pression, on a :

$$\lg |A_2| = \frac{1}{2} \left(11,19 + \lg |T_i^o| + 0,434 \frac{3 \Delta rS_{298}^\circ}{4 R} \right) - 0,434 \cdot \frac{\Delta rS_{298}^\circ}{R}$$

Ce qui donne en définitive, pour (A₁)_c et (A₂)_c dans l'état standard, les relations pratiques :

$$(A_1)_c = R_1 T_i^o \sqrt{e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^\circ}{4 R} \right)}$$

et

$$(A_2)_c = R_1 T_i^o \exp \left(-\frac{\Delta rS_{298}^\circ}{R} \right) \sqrt{e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^\circ}{4 R} \right)}$$

(A₁)_c et (A₂)_c sont les facteurs préexponentiels ramenés à l'unité de volume respectivement en m³.mol⁻¹ s⁻¹, dm³.mol⁻¹ s⁻¹, et cm³.mol⁻¹ s⁻¹ ; R₁ T_i^o est le volume molaire à la température d'inversion, avec :

$$R_1 = 8,314 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R_1 = 8,314 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } R_1 = 83,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Compte tenu du nombre important de réactions traitées, il n'est pas possible, dans le cadre de cette étude, de les passer toutes au crible expérimentalement. Dans le tableau II, on a reporté les résultats concernant un certain nombre de réactions courantes radical + molécule, pour lesquelles les données thermochimiques sont bien assises.

L'intérêt de la méthode est qu'elle fournit les facteurs cinétiques des réactions directes et inverses. Ces dernières ne sont pas données dans la littérature car elles ne sont que très rarement observées d'une manière expérimentale...

Conclusion

Les réactions d'isomérisation : A ⇌ B et les réactions bimoléculaires : A + B ⇌ C + D (en s'attachant principalement aux réactions : radical + molécule, en raison de leur importance dans la modélisation de mécanismes complexe) sont passées en revue. On précise et on justifie les formules reliant les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur préexponentiel) aux grandeurs thermodynamiques correspondantes (variation d'énergie interne et d'entropie dans l'état standard).

Tableau II - Paramètres cinétiques de réactions : radical + molécules courantes.

Réactions ΔrS_i° (en J.K ⁻¹ mol ⁻¹) ↓	T _i ^o (K)	E ₁ kJ.mol ⁻¹	lg A ₁ en s ⁻¹ et en dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹		E ₂ kJ.mol ⁻¹	lg A ₂ en s ⁻¹ et en dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹		
H ^o + O ₂ ⇌ HO ^o + O ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 70,64$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 25,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	18,8	2 814,5	78,59	7,81	10,18	7,95	6,5	8,87
H ^o + CO ₂ ⇌ CO + HO ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 104,5$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 52,7$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	39,5	1 983	121,76	8,28	10,5	17,26	5,53	7,75
H ^o + CH ₄ ⇌ H ₂ + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 2,51$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 23,85$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	17,85	105,5	3,10	7,07	8,01	0,59	5,83	6,77
H ^o + H ₂ O ⇌ H ₂ + HO ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 63,12$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 10,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	8,2	5 790,5	71,31	7,69	10,37	8,19	7,12	9,80
HO ₂ ^o + CH ₄ ⇌ HOOH + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 69,40$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 17,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	12,8	4 058	78,83	7,74	10,27	9,44	6,85	9,38
HO ₂ ^o + C ₂ H ₆ ⇌ HOOH + C ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 50,58$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 22,2$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	16,65	2 278	57,09	7,71	9,99	6,51	6,55	8,83
HO ₂ ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HOOH + n - C ₃ H ₇ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 40,55$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 25,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	19,4	1 564,5	40,63	7,70	9,81	0,09	6,35	8,46
HO ₂ ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HOOH + (CH ₃) ₂ CH ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 26,33$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 18,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	13,8	1 431	28,54	7,54	9,62	2,21	6,58	8,66
HO ₂ ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HOOH + n - C ₄ H ₉ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 53,09$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 35,5$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	26,6	1 495,5	66,54	7,88	9,97	13,45	6,03	8,12
HO ₂ ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HOOH + CH ₃ CHC ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 31,77$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 28,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	21,3	1 118,5	40,18	7,68	9,65	8,41	6,20	8,17
HO ₂ ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HOOH + (CH ₃) ₂ CH ^o CH ₂		$\Delta rU_{298}^\circ = 40,96$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 29,3$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	22,0	1 398	54,49	7,75	9,82	13,52	6,22	8,29
HO ₂ ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HOOH + (CH ₃) ₃ C ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 17,14$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 26,8$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	20,1	639,5	18,96	7,53	9,26	1,83	6,13	7,86
Cl ^o + O ₂ ⇌ ClO ^o + O ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 229,48$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 17,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	12,8	13 420	280,42	8,0	11,05	50,94	7,11	10,16
Cl ^o + H ₂ ⇌ HCl + H ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 5,02$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 5,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	4,05	929	5,61	7,19	9,08	0,60	6,91	8,80
Cl ^o + CH ₄ ⇌ HCl + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 7,52$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 29,3$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	22,0	257	7,55	7,54	8,87	0,03	6,01	7,34
Br ^o + O ₂ ⇌ BrO ^o + O ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 262,92$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 18,8$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	14,1	13 985	283,57	8,04	11,11	20,64	7,06	10,13
Br ^o + H ₂ ⇌ HBr + H ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 69,81$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 7,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	5,9	8 836	70,43	7,73	10,60	0,63	7,32	10,19
Br ^o + CH ₄ ⇌ HBr + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 72,31$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 30,5$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	22,9	2 371	72,93	7,88	10,17	0,62	6,29	8,58
Br ^o + C ₂ H ₆ ⇌ HBr + C ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 53,50$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 36,8$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	27,6	1 454	65,81	7,90	9,98	12,31	5,98	8,06
Br ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HBr + n - C ₃ H ₇ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 43,47$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 40,5$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	30,4	1 073	49,12	7,91	9,86	5,65	5,79	7,74
Br ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HBr + (CH ₃) ₂ CH ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 29,26$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 33,0$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	24,75	887	33,39	7,72	9,59	4,13	6,00	7,87
Br ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HBr + n - C ₄ H ₉ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 56,01$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 50,2$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	37,65	1 116	61,13	8,11	10,08	5,12	5,49	7,46
Br ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HBr + CH ₃ CHC ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 34,69$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 43,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	32,3	805	37,16	7,90	9,73	2,46	5,65	7,48
Br ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HBr + ^o CH ₂ (CH ₃) ₂ CH		$\Delta rU_{298}^\circ = 43,89$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 43,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	32,9	1 000	48,28	7,96	9,88	4,39	5,67	7,59
Br ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HBr + (CH ₃) ₃ C ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 20,06$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 41,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	31,05	484,5	20,44	7,75	9,36	0,38	5,59	7,20
CH ₃ O ^o + CH ₄ ⇌ CH ₃ OH + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^\circ = 2,09$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^\circ = 17,6$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	13,2	119	2,77	6,98	7,98	0,68	6,06	7,06

Grâce à la théorie du complexe activé, on propose une méthode simple permettant de calculer les facteurs cinétiques des réactions directes et inverses. Ces dernières sont rarement données dans la littérature.

Pour les réactions directes, les valeurs fournies sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, quand elles existent. On peut montrer, par ailleurs, des réactions spontanées se produisant en phase gazeuse sans variation de volume.

et que pour ces réactions, le facteur préexponentiel est de la forme : $A = \text{cte} \cdot \sqrt{T}$.

Références

- [1] Rice O.K., *J. of Chem. Phys.*, **1941**, 9, p. 258.
- [2] Axworthy Jr A.E., Benson S.W., *J. of Chem. Phys.*, **1957**, 27, p. 976.
- [3] Kerr J.A., Lloyd A.C., *Quart. Rev.*, **1968**, 22, p. 549.
- [4] Benson S.W., *Thermodynamical Kinetics*, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, **1976**.
- [5] Richard C., Martin R., Balesdent D., *J. de Chim. Phys.*, **1971**, 68, n° 4, p. 703.
- [6] Arrhenius S., *J. Phys. Chem.*, **1889**, 4, p. 226.
- [7] Antonik S., *Bull. de l'Union des Physiciens*, **1987**, n° 698, p. 1197.
- [8] Antonik S., Lucquin M., *Bull. Soc. Chim.*, **1972**, 6, p. 2271.
- [9] Mallard F.E., Le Chatelier F., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1880**, 91, p. 825.
- [10] Dellacherie J., Foucault J.F., Scacchi G., *L'Actualité Chimique*, **1980**, sept., p. 35.
- [11] O'Neal H.E., Benson S.W., *J. Phys. Chem.*, **1967**, 71, p. 2903.