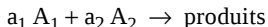


Lois empiriques de dépendance des constantes de vitesse des réactions bimoléculaires avec la température

par J.P. SAWERYSYN

Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion
URA CNRS 876, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

De manière générale, la vitesse instantanée d'une réaction simple pouvant transformer complètement deux réactifs initiaux A_1 et A_2 en produits selon :

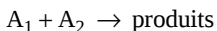


obéit à la loi de GULDBERG et WAAGE :

$$v = k [A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2} \quad (1)$$

Cette loi définit la dépendance de la vitesse v avec les concentrations instantanées des espèces initiales. Dans l'expression (1), k représente la constante de vitesse de la réaction, α_1 et α_2 les ordres partiels par rapport aux réactifs A_1 et A_2 . α_1 et α_2 sont des grandeurs déterminées expérimentalement, pouvant prendre a priori des valeurs quelconques différentes de celles des coefficients stoechiométriques a_1 et a_2 . Si l'on change la température du milieu réactionnel, toutes choses étant égales par ailleurs, la vitesse de réaction s'en trouve modifiée car la constante de vitesse k dépend de la température. En général, k et par suite v , croît quand on élève la température du milieu mais pour certaines réactions, l'influence de la température sur la constante de vitesse peut s'avérer faible, voire nulle ou même négative.

Pour des raisons de simplification, examinons plus particulièrement le cas d'une réaction élémentaire **en phase gazeuse** du type :



c'est-à-dire celui d'une réaction dont l'équation stoechiométrique représente l'acte réactionnel à l'échelle moléculaire. Elle se caractérise par

une identité entre la stoechiométrie et la molécularité, ainsi qu'entre le coefficient stoechiométrique et l'ordre partiel affectant chaque réactif.

L'expression (1) de la vitesse devient plus simplement :

$$v = k [A_1] [A_2] \quad (2)$$

Prévoir l'influence de la température T sur la vitesse de cette réaction suppose la connaissance de la loi de la variation de k avec T . Si l'on dispose de données expérimentales exprimant k en fonction de T , le problème revient à déterminer la **loi de paramétrage** qui rendra le mieux compte des résultats expérimentaux.

L'expérience montre que - pour la majorité des réactions bimoléculaires étudiées dans un domaine relativement restreint de températures (quelques centaines de degrés, et parfois beaucoup plus) - les différentes valeurs de k déterminées en fonction de la température sont correctement paramétrées par la loi d'ARRHÉNIUS. Par contre, pour certains types de réactions bimoléculaires, la loi d'ARRHÉNIUS n'est plus vérifiée quand la gamme de température couvre un domaine d'au moins 1 000 K. On dit alors que ces réactions présentent un **comportement non-ARRHÉNIUS**.

Sans entrer dans le détail des interprétations proposées, nous allons examiner les lois de paramétrage les plus couramment utilisées pour rendre compte de la variation de k avec la température.

1. LOI EMPIRIQUE D'ARRHENIUS

1.1. Expressions

Proposée sous forme différentielle par ARRHÉNIUS en 1889, sur la base de développements thermodynamiques appliqués par VAN T'HOFF à une réaction équilibrée, cette loi s'écrit :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (3)$$

où E désigne l'**énergie d'activation d'ARRHÉNIUS** (exprimée en J/mol.), encore appelée **énergie d'activation expérimentale, apparente** ou **globale**. R symbolise la constante des gaz parfaits.

Après intégration, l'expression (3) devient :

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

soit également, en posant $E/R = B$:

$$k = A \exp(-B/T) \quad (5)$$

A et E (et par suite B) sont des paramètres supposés indépendants de la température. A est appelé **facteur préexponentiel**, ou encore **facteur de fréquence** dans le cas des réactions du premier ordre. B, exprimé en Kelvin, représente la **température d'activation** de la réaction.

De fait, la loi d'ARRHÉNIUS n'a reçu aucune justification théorique car toutes les théories proposées à ce jour pour estimer les constantes de vitesse de réactions bimoléculaires en phase gazeuse prévoient la dépendance des paramètres A et E avec la température.

1.2. Représentations graphiques

Du point de vue mathématique, l'étude de la variation thermique de k régie par la loi d'ARRHÉNIUS pour deux réactions admettant une énergie d'activation différente (par exemple $E_1 > E_2 > 0$) mais un facteur préexponentiel identique, conduit au tracé des courbes de la figure 1a. Ces courbes, d'allure sigmoïde, se caractérisent par une valeur asymptotique de k égale au facteur préexponentiel A pour des valeurs infiniment élevées de la température et l'obtention d'un point d'inflexion défini par $d^2k/dT^2 = 0$. Ce point d'inflexion a une abscisse T_i égale à $E/2R$ et une ordonnée égale à $0,135 A$. En fait, la majeure partie de ces deux courbes n'a aucun intérêt pratique car le domaine usuel des températures ne couvre que la zone hachurée de la figure 1a, soit environ 220-2500 K. Le domaine est défini vers les basses températures par les études entreprises sur la chimie stratosphérique et vers les hautes températures par celles intéressant la combustion. La figure 1b représente de façon plus réaliste l'évolution de k avec la température. La comparaison des courbes obtenues pour trois énergies d'activation différentes montre le rôle joué par ce paramètre sur l'évolution thermique de k.

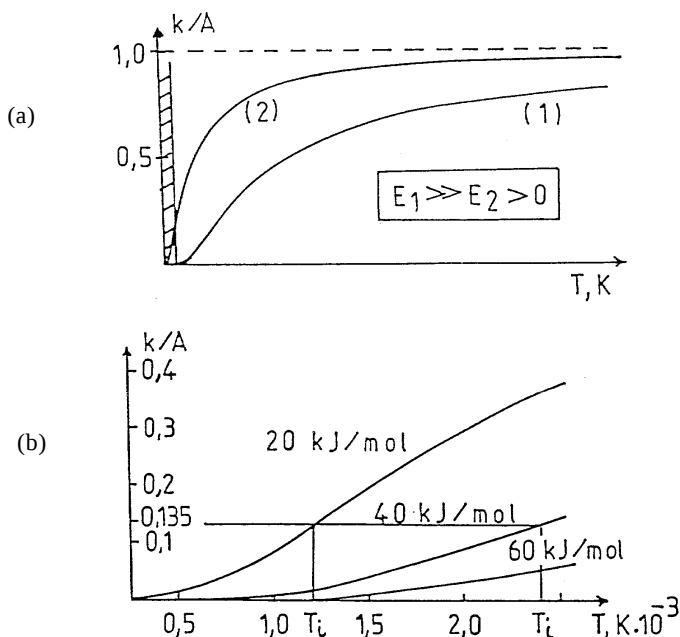


Figure 1 : Représentation graphique de la loi d'Arrhénius :

- a) dans un domaine infiniment grand de température ;
 b) dans le domaine usuel de température (220-2500 K) correspondant à la zone hachurée de a).

On peut par ailleurs s'interroger sur les conditions de validité de la loi de doublement d'une vitesse de réaction avec la température. Ainsi, pour doubler la vitesse d'une réaction en augmentant la température T_1 à T_2 , il faut que :

$$\exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = 2 \quad (6)$$

soit, en passant aux logarithmes :

$$E = \frac{R T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln 2 \quad (7)$$

A.N.

Pour $T_1 = 400$ K et $T_2 = 410$ K, le doublement est obtenu si l'énergie d'activation E est voisine de 94,6 kJ/mol.

De manière générale, les données expérimentales $k = f(T)$ sont considérées comme vérifiant la loi d'ARRHÉNIUS aux incertitudes expérimentales près lorsque $\ln k$ varie linéairement avec l'inverse de la température. D'après l'expression (4), l'équation de la droite obtenue est :

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

dont le coefficient directeur, égal à $-E/R$, permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction, et l'ordonnée à l'origine, égale à $\ln A$, le facteur préexponentiel (figure 2). Pour déterminer ces deux grandeurs avec la meilleure précision, il est préférable d'utiliser la méthode de régression linéaire des moindres carrés plutôt que la méthode graphique.

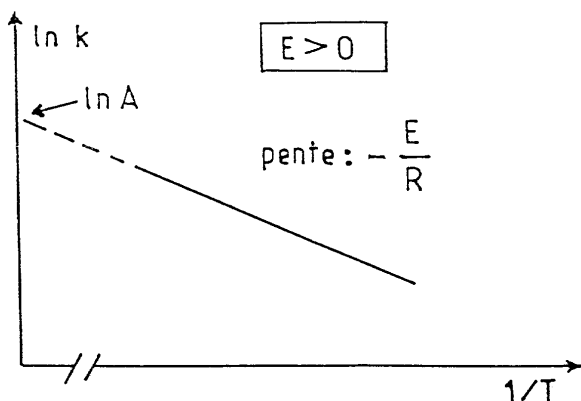


Figure 2 : Représentation graphique de la loi d'Arrhénius (critère d'applicabilité).

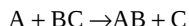
1.3. Signification physique des paramètres d'ARRHENIUS

Les paramètres E et A déterminés en appliquant la loi d'ARRHÉNIUS sont des grandeurs purement macroscopiques. Ils supposent l'obtention d'un équilibre **thermique** entre les différents degrés de liberté des différentes espèces mises en jeu. A une température donnée, la valeur de k est une mesure moyenne de tous les événements susceptibles d'intervenir à échelle microscopique entre les deux réactifs initiaux dont les différences existant entre les énergies de collisions, les orientations relatives, les déplacements se trouvent masquées par le **moyennage thermique**.

D'après TOLMAN, l'énergie d'activation E représenterait l'écart existant entre l'énergie moyenne des espèces initiales activées dans un état d'énergie suffisant pour permettre la réaction et l'énergie moyenne correspondant à leurs niveaux énergétiques de départ, soit :

$$E = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle \quad (9)$$

Pour une réaction endothermique du type :



où A, B et C sont des atomes, l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction de la coordonnée réactionnelle (abscisse du point représentatif du système décrivant le chemin de moindre énergie sur la surface d'énergie potentielle de la réaction) peut être schématisée par la figure 3. L'énergie d'activation E mesurée expérimentalement correspondrait à la barrière énergétique moyenne que les réactifs initiaux doivent franchir pour que la réaction ait lieu.

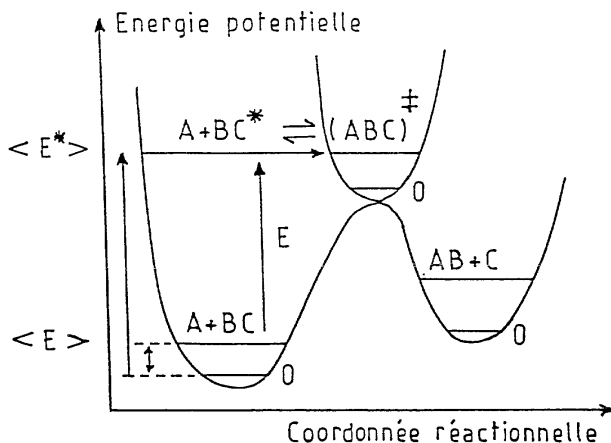


Figure 3 : Diagramme énergétique.

2. AUTRES LOIS DE PARAMÉTRAGE

Compte tenu du domaine restreint de température généralement utilisé (< 500 K) et les incertitudes (> 10 %) entâchant les valeurs expérimentales de k , la loi d'ARRHÉNIUS se trouve vérifiée pour un grand nombre de constantes de vitesse de réactions élémentaires. Cependant, pour certaines réactions bimoléculaires, des différences impor-

tantes peuvent être observées entre les valeurs expérimentales de A et E lorsque ces réactions sont étudiées dans deux domaines restreints et éloignés de température (figure 4).

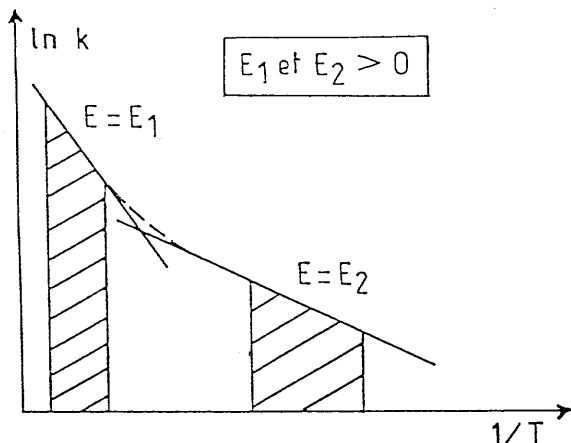


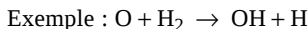
Figure 4 : Comportement non-Arrhénius observé dans un large domaine de température.

Ces «anomalies», confirmées par la mise en œuvre de techniques élaborées (cellule chauffée de photolyse-laser, tube à choc, etc) capables de couvrir des domaines supérieurs à 1000 K, révèlent l'existence de comportements non-ARRHÉNIUS pour de nombreuses réactions élémentaires appartenant aux types suivants :

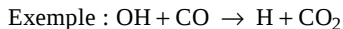
– *réactions de transfert des atomes d'hydrogène*



– *réactions de dissociation-recombinaison*



– *réactions d'échange*



Selon l'intervalle de température ΔT envisagé, ces réactions se caractérisent par des énergies d'activation qui peuvent être très différentes :

Réactions	E_2/R	(ΔT) , K	E_1/R	(ΔT) , K
H + CH ₄	6000	(400-700)	7500	(1700-2000)
O + H ₂	5000	(400-900)	7000	(1400-1900)
OH + CO	0	(200-500)	4000	(1500-2000)

Tableau I : Énergies d'activation déterminées dans deux domaines restreints et éloignés de température pour les réactions bimoléculaires précécentes.

Ces faits expérimentaux ont nécessité l'emploi de nouvelles lois de paramétrage.

2.1. Loi d'ARRHENIUS «modifiée»

Il s'agit d'une loi à trois paramètres A, n et E_0 indépendants de la température, tels que :

$$k = A \cdot T^n \exp(-E_0 / RT) \quad (10)$$

n est un exposant admettant généralement une valeur inférieure à 3. Cette loi est conforme aux différentes théories proposées pour prévoir les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires (théorie des collisions, théorie du complexe activé...). Son expression, d'un caractère plus général que la relation (4), permet de définir les différents paramètres de k dans les banques de données cinétiques utilisées en modélisation.

Par ailleurs, sachant que l'énergie d'activation expérimentale E est définie par la relation :

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (11)$$

si l'on applique cette relation à la version modifiée de la loi d'ARRHENIUS, on obtient l'équation suivante :

$$E = E_0 + n \cdot RT \quad (12)$$

définissant la loi de variation de E avec la température. D'après (12), E_0 représenterait l'énergie d'activation du système réactionnel pour $T \rightarrow 0$ K.

Selon le type de réactions étudiées, le comportement non-ARRHÉNIUS observé expérimentalement pourrait être interprété par :

- l'effet tunnel (postulé en mécanique quantique), essentiellement invoqué dans le cas des réactions de transfert d'atome d'hydrogène pour rendre compte de l'abaissement de l'énergie d'activation E aux basses températures,
- la variation des fonctions de partition avec la température (théorie du complexe activé),
- un effet de non-équilibre thermique, d'autant plus significatif que le flux réactif met en jeu une fraction importante d'espèces vibrationnellement excitées et que le temps de relaxation vibrationnelle est long.

2.2. Loi bi-exponentielle

Pour certaines réactions, les données expérimentales correspondant à $k = f(T)$ se vérifient mieux en adoptant une loi bi-exponentielle à quatre paramètres A , B , C et D tels que :

$$k = A \exp(-B/T) + C \exp(-D/T) \quad (13)$$

L'applicabilité de cette loi suggère l'existence de deux chemins réactionnels ayant des barrières énergétiques moyennes différentes.

CONCLUSION

Il convient une nouvelle fois d'insister sur le fait que la grande majorité des données cinétiques $k = f(T)$ déterminées dans un domaine relativement restreint de température vérifie la loi d'ARRHÉNIUS à deux paramètres A et E , supposés indépendants de la température compte tenu des marges d'incertitudes expérimentales. Par contre, pour des domaines de température couvrant au moins 1000 K, la loi d'ARRHÉNIUS n'est généralement plus vérifiée. Une loi à trois (ou quatre) paramètres indépendants de la température est alors nécessaire pour rendre compte de la courbure observée en portant $\ln k = f(1/T)$. L'interprétation du comportement non-ARRHÉNIUS fait encore l'objet d'études théoriques qui dépassent le cadre de cette présentation.