

Utilisation de la formule d'Eyring en cinétique chimique.

INTRODUCTION.

L'article de M. NOEL, paru dans le B.U.P. n° 606 (juin 1978), soulevait des problèmes intéressants au sujet de la dimension des constantes d'équilibre. Bien que les écritures impliquant une constante d'équilibre sans dimension soient les seules correctes, du point de vue de la thermodynamique, M. NOEL faisait remarquer que les calculs partant de considérations cinétiques conduisaient à des constantes possédant une dimension.

Cette apparente contradiction et une réflexion que nous avons menée à partir de la formule d'EYRING, nous conduisent à proposer une nouvelle notation pour la vitesse d'une réaction chimique. à faire quelques remarques sur les diagrammes réactionnels et les équilibres chimiques, et à proposer une utilisation de la formule d'EYRING en travaux pratiques.

I. LA FORMULE D'EYRING.

Pour une réaction chimique du type : $A + B \xrightarrow{k} C$, la théorie de l'état de transition conduit à une valeur de la constante de vitesse k qui s'exprime de la façon suivante [1] :

$$k = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ \neq}{RT}\right)}$$

où k_B est la constante de BOLTZMANN, T la température absolue à laquelle se fait la réaction, h la constante de PLANCK, $\Delta G^\circ \neq$ l'enthalpie libre standard molaire d'activation, R la constante des gaz parfaits et κ une constante sans dimension qui résulte de calculs statistiques et que nous prendrons, avec de nombreux auteurs [2], égale à 1.

Cette relation est obtenue en supposant que les molécules de A et B sont en équilibre avec l'état de transition ET et que celui-ci se décompose en C par un processus d'ordre 1 et de

constante $\frac{k_B T}{h}$.



$$\frac{\frac{[ET]}{[ET]^0}}{\frac{[A]}{[A]^0} \cdot \frac{[B]}{[B]^0}} = K = e^{-\left(\frac{\Delta G^0 \neq}{RT}\right)} \quad (2)$$

et

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_B T}{h} \cdot [ET] \quad (3)$$

où $[X]$ représente la concentration de X et $[X]^0$ la concentration de référence (1 mol. dm⁻³) dans l'expression du potentiel chimique de X :

$$\mu_X = \mu^0_X + RT \cdot \ln \frac{[X]}{[X]^0}$$

Des expressions (2) et (3) on tire la vitesse de la réaction,

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G^0 \neq}{RT}\right)} \cdot [ET]^0 \cdot \frac{[A]}{[A]^0} \cdot \frac{[B]}{[B]^0}$$

soit, encore, en notant que $[ET]^0 = [C]^0$:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k [C]^0 \cdot \frac{[A]}{[A]^0} \cdot \frac{[B]}{[B]^0} \quad (4)$$

avec :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G^0 \neq}{RT}\right)} \quad (5)$$

On remarque que l'expression (4) a été obtenue à partir d'une écriture thermodynamiquement correcte de K, c'est-à-dire sans dimension. On voit aussi qu'un raisonnement identique conduit à un résultat analogue en phase gazeuse à condition de remplacer $[X]^0$ par $P^0(x)$ (1 atm.).

Le résultat obtenu est certainement plus encombrant que ce à quoi nous sommes habitués, mais il présente le gros avantage d'une constante de vitesse k indépendante des unités de concentration et qui s'exprime toujours en (seconde)⁻¹, conformément à la formule (5). Il y aurait en effet une certaine incohérence à utiliser simultanément la formule d'EYRING et une constante k exprimée en (l. mol⁻¹)ⁿ. s⁻¹ ! Ajoutons qu'on peut continuer à utiliser en classe le formalisme cinétique « classique » tout en exprimant k en s⁻¹ à condition de s'assurer que les

élèves ont bien compris ce qu'ils écrivent et peuvent se mettre à écrire correctement à tout instant.

Ce sont les avantages liés à une utilisation systématique de la formule d'EYRING dans le cours de chimie qui nous ont conduit à proposer le sacrifice d'une certaine simplicité au profit d'une plus grande cohérence.

Nous allons préciser trois de ces avantages ci-après.

II. FORMULE D'EYRING ET DIAGRAMMES REACTIONNELS.

Dans un diagramme réactionnel, on suit l'évolution d'un paramètre énergétique lié à la réaction entre deux molécules vraies, en fonction de l'avancement de la réaction entre ces deux molécules vraies. On pourrait exprimer ce paramètre en électron-volts (unité adaptée à l'échelle moléculaire). On préfère suivre l'évolution de $6,02 \cdot 10^{23}$ (Nombre d'Avogadro) fois ce paramètre et l'exprimer en joules.

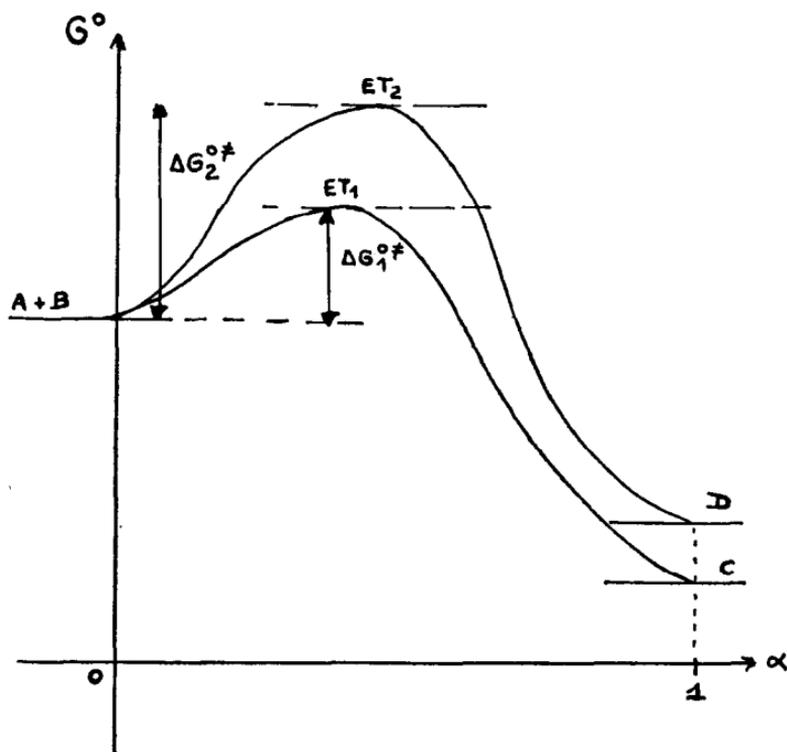
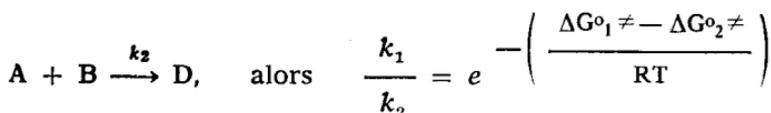
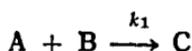


Fig. 1

La formule (5) montre bien que le seul paramètre énergétique qu'il soit intéressant d'utiliser du point de vue cinétique est l'enthalpie libre standard (*). En effet, si l'on suppose que A et B peuvent conduire irréversiblement à C ou D par des chemins réactionnels différents (fig. 1), ce sont les valeurs relatives des enthalpies libres standard d'activation qui permettront de comprendre la sélectivité de la réaction à une température donnée.

Si l'on pose :



Il apparaît immédiatement que la réaction est d'autant plus sélective que $|\Delta G_{01}^\ddagger - \Delta G_{02}^\ddagger|$ est plus élevée.

La formule (5) fait apparaître que les diagrammes dans lesquels on porte H° au lieu de G° en ordonnée n'ont pas de signification cinétique, sauf si l'on suppose que le ΔS° de toutes les réactions envisagées dans une étude comparative donnée est le même, ce qui est loin d'être évident.

Enfin, les diagrammes comportant un E purique en ordonnée (sauf s'ils apparaissent dans une étude de thermodynamique statistique dans laquelle le sens de E est en général bien précisé), nous paraissent à proscrire. La précision sur la nature des grandeurs thermodynamiques utilisées ne doit pas être considérée comme un luxe en chimie !

III. FORMULE D'EYRING ET CONSTANTES D'EQUILIBRE.

Comme il apparaît à la lecture de l'ouvrage d'EYRING et EYRING cité, et comme M. JULIA l'a souligné dans son article paru dans le B.U.P. n° 565 (mai 1974), la valeur de k telle qu'elle est exprimée en (5) résulte d'une démonstration qui ne s'applique qu'à une réaction irréversible. Compte tenu des services que cette expression peut rendre pour les réactions réversibles, on *postule* qu'elle demeure exacte dans ce cas bien que la démonstration primitive ne puisse plus s'appliquer. Soit une réaction réversible :

(*) REMARQUE : L'utilisation de l'enthalpie libre standard ne se limite évidemment pas à l'étude cinétique des réactions (contrôle cinétique) ; l'enthalpie libre standard est aussi le paramètre fondamental de la prévision thermodynamique de l'évolution des réactions (contrôle thermodynamique).

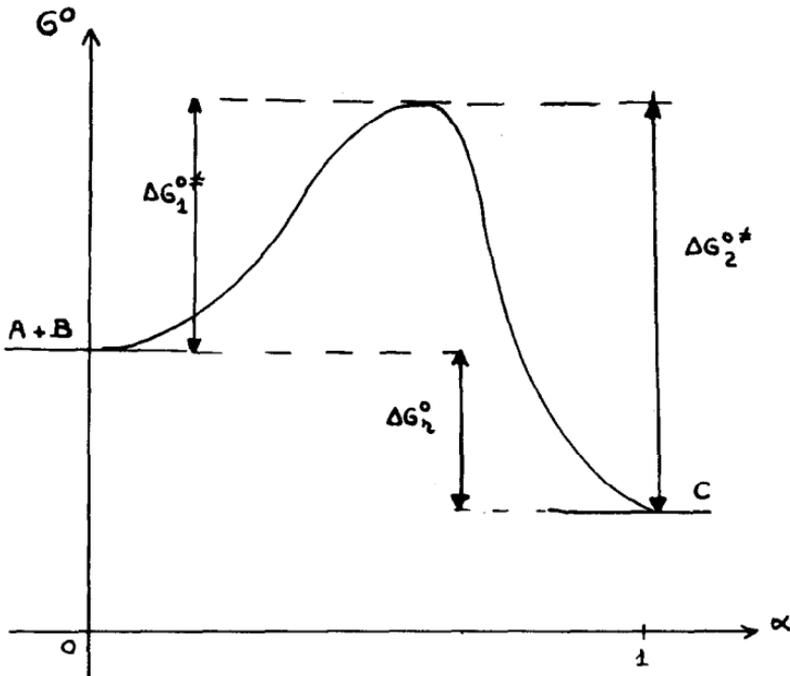
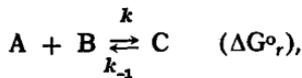


Fig. 2



l'expression (5) conduit, pour k et k_{-1} (fig. 2), à :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G_1^{\circ*}}{RT}\right)}$$

$$k_{-1} = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G_2^{\circ*}}{RT}\right)}$$

Lorsque l'équilibre est atteint, $\frac{d[C]}{dt} = 0$; soit :

$$k \cdot [C]^{\circ} \cdot \frac{[A]}{[A]^{\circ}} \cdot \frac{[B]}{[B]^{\circ}} - k_{-1} [C] = 0.$$

$$\text{et } \frac{\frac{[C]}{[C]^0}}{\frac{[A] \cdot [B]}{[A]^0 \cdot [B]^0}} = \frac{k}{k_{-1}}$$

La constante de l'équilibre, K, égale à $\frac{k}{k_{-1}}$, s'exprime bien

dans tous les cas à l'aide d'un nombre sans dimension. Par ailleurs,

$$\frac{k}{k_{-1}} = e^{-\left(\frac{\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger}{RT}\right)} = e^{-\left(\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right)}$$

et l'on retrouve bien l'expression classique de K, une fois de plus, nous le soulignons, sans dimension. La question soulevée par M. NOEL trouve ici une solution élégante.

IV. LA FORMULE D'EYRING EN TRAVAUX PRATIQUES.

Nous avons étudié en travaux pratiques l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle à différentes températures (*). Nous avons opéré dans une solution 50/50 en volume d'éthanol dans l'eau avec une concentration initiale de 0,183 mol.dm⁻³ en chlorure de tertio-butyle. L'avancement de la réaction est suivi par dosage de l'acide chlorhydrique formé. Un groupe a obtenu les résultats suivants :

T (K)	292	298	303	308	313
10 ⁴ · k (s ⁻¹)	1,48	3,03	4,50	8,17	12,8

Les élèves ont étudié, avec des calculatrices, les variations de $\ln\left(\frac{k h}{k_B T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

On a : $\ln \frac{k \cdot h}{k_B T} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$. La régression linéaire

donne une corrélation excellente (0,99) et l'on a obtenu les valeurs : $\Delta H^\ddagger = 75,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta S^\ddagger = -58,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette dernière valeur est particulièrement intéressante. En effet, dans l'étape déterminante de la vitesse, l'état de transition

(*) Il est vrai, sur un petit intervalle de température.

correspond à la séparation en cours des ions $t\text{Bu}^{\oplus}$ et Cl^{\ominus} (fig. 3) et devrait présenter un $\Delta S^{\circ \ddagger}$ positif. La valeur négative obtenue montre au contraire une augmentation d'ordre due à la solvation de l'état de transition. Cette valeur est à rapprocher des $-27,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ rapportés dans la littérature [3] lorsque l'on opère dans une solution contenant 80 % d'éthanol.

La valeur de $\Delta H^{\circ \ddagger}$ est voisine d'autres valeurs rapportées pour « l'énergie d'activation » de cette réaction [4].

Notons enfin qu'au cours du même T.P. (durée : 2 h 30), d'autres groupes travaillant dans un solvant contenant des proportions différentes d'eau et d'éthanol ont pu mettre en évidence l'effet de la polarité du solvant dans les réactions SN_1 .

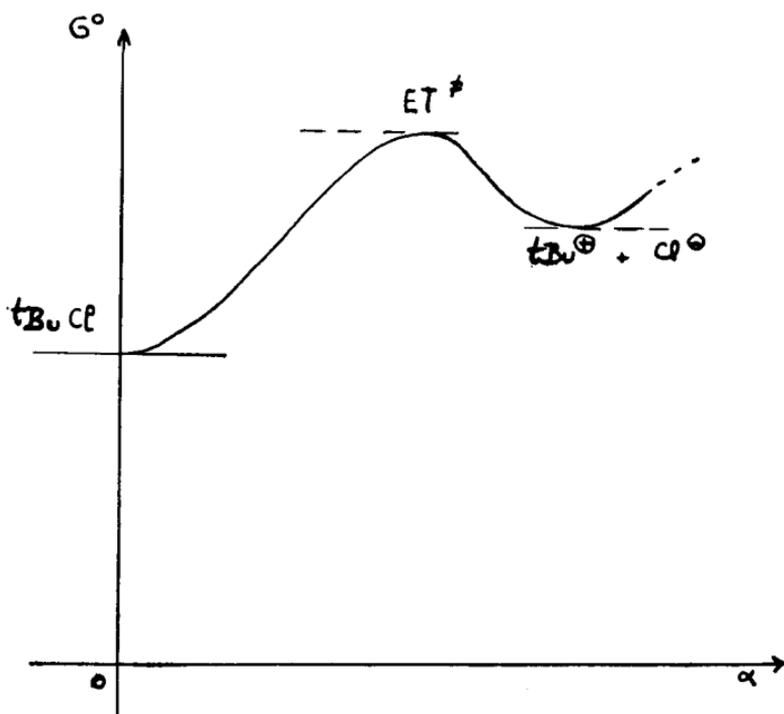


Fig. 3

V. LA FORMULE D'EYRING ET LA FORMULE D'ARRHENIUS.

Dans les études cinétiques habituelles, on écrit, selon ARRHENIUS,

$k = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$, où E_a est l'énergie d'activation que l'on

détermine en étudiant la variation de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

On peut écrire :
$$\frac{d \ln k}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-E_a}{R}$$
; la formule d'EYRING

conduit à :
$$\frac{d \ln k}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-RT - \Delta H^\circ \neq}{R}$$
, à condition que

$\Delta H^\circ \neq$ et $\Delta S^\circ \neq$ soient considérés comme indépendants de T (ce qui est vrai sur le petit intervalle de température utilisé en travaux pratiques).

Ce résultat est compatible avec l'expression d'ARRHÉNIUS à condition que RT soit négligeable devant $\Delta H^\circ \neq$. C'est le cas pour les réactions étudiées au laboratoire pour lesquelles $\Delta H^\circ \neq$ est de l'ordre de 50 à 100 kJ.mol⁻¹ alors que RT est égal à 2,5 kJ.mol⁻¹ à 300 K.

La relation d'EYRING a toutefois l'avantage sur celle d'ARRHÉNIUS de donner la valeur de $\Delta S^\circ \neq$.

G. DUPONT, M. DUTEIL,
(Ecole Nationale de Chimie - Paris),

C. LEGUEUT,
(Collège Pasteur - Gennevilliers).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Voir par exemple, H. EYRING and E.-M. EYRING, *Modern chemical kinetics*, Reinhold (1963).
- [2] Voir par exemple, V. FRIED, H.-F. HAMELEA, U. BLUKIS, *Physical chemistry*, Macmillan Publishing Co (1977).
F.-A. CAREY and R.-J. SUNDBERG, *Advanced Organic chemistry*, Plenum/Rosetta (1977).
- [3] E. GRUNWALD and S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 846 (1948).
- [4] Voir par exemple, J.-A. LANDGREBE *J. Chem. Ed.* 41, 567 (1964).