

## Commentaires sur les articles de MM. Duteil et coll. concernant l'utilisation de la formule d'Eyring

(article de juin 1980 et article du présent numéro)

Comme le signale M. DUTEIL dans le précédent article, nous avons envoyé au B.U.P. un certain nombre de remarques marquant notre désaccord avec de nombreux points de l'article de juin 1980.

D'autre part, nous avons fait paraître dans l' « Actualité chimique » [1] un article sur ce sujet.

Après ce deuxième article, nous tenons à faire les remarques suivantes qui nous paraissent importantes. [Nous désignerons par (I) l'article de juin 1980 et par (II) l'article du présent numéro].

### 1. ORIGINE DE LA FORMULE D'EYRING.

Dans (II), M. DUTEIL concède qu'il aurait dû écrire : « tout se passe comme si » l'état de transition se décomposait avec la

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

Nous sommes désolés mais même cette précaution de langage n'aurait pas rendu le raisonnement plus correct.

En effet, la formule (5) de la p. 1180 (dans I) :

$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)}$  est exacte, au problème de l'état de référence près, sur lequel nous reviendrons plus loin.

C'est bien la formule démontrée, cette fois de façon correcte, dans (II)(\*).

(\*) Signalons que, dans notre article de l'Actualité chimique, il y a une erreur d'impression à la formule (XV) :

$$\Delta S^\ddagger_T = \Delta S^\ddagger + R \ln \left( \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \right) + R,$$

les calculs avant et après cette formule étant corrects.

Mais il faut bien voir que, dans (I), le raisonnement contient deux erreurs fondamentales, hélas très répandues dans les ouvrages de cinétique, qui se « compensent » pour donner (5) :

— la première est relative à la formule (3) :  $\frac{d(c)}{dt} = \frac{k_B T}{h} [\text{ET}]$ .

Ceci est parfaitement faux puisque, comme l'écrit M. DUTEIL lui-même dans (II) :

$$\frac{d(c)}{dt} = \nu^\# [\text{ET}] \quad \nu^\# \text{ est la fréquence, basse, de la vibration}$$

« critique ».

L'ordre de grandeur de  $\nu^\#$  n'a donc rien à voir avec celui de  $\frac{k_B T}{h}$ .

— la seconde est relative aux constantes d'équilibre  $K^\#$  [notée  $K$  dans (I)] et  $K'^\#$ .

On a bien, en effet :  $K^\# \simeq K'^\# \frac{k_B T}{h\nu^\#}$ . Comme  $h\nu^\# \ll k_B T$ ,

on a l'inégalité  $K^\# \gg K'^\#$ . Les  $\Delta G^\circ$  correspondant à ces deux constantes sont donc, également, très différentes. C'est pourtant la même notation ( $\Delta G^{\circ\#}$ ) que M. DUTEIL utilise pour les  $\Delta G^\circ$  des formules (2) et (5). Il y a donc une incohérence interne grave dans l'article (I) ; le  $\Delta G^\circ$  de la formule (2) n'est pas  $\Delta G^{\circ\#}$ .

## 2. PROBLEME DES ETATS DE REFERENCE.

Tout d'abord, sur le plan des principes, nous nous élevons contre la remarque faite par M. DUTEIL dans (II) au sujet de l'importance de ce problème en Classe de Mathématiques Spéciales. Nous voulons bien croire que les élèves ne manipulent jamais de Tables de thermodynamique, mais il nous semble que le B.U.P. est surtout destiné aux professeurs. Un article comme (I) ne devait pas, à notre avis, passer sous silence les difficultés concernant ce problème délicat des états de référence, mais au contraire les signaler et les expliciter, si les auteurs en étaient alors conscients.

Dans (II), M. DUTEIL concède que l'état « standard » choisi  $[(X)^\circ = 1 \text{ mole.l}^{-1}]$  n'est pas celui utilisé pour établir les Tables de Thermodynamique. Il nous paraît donc inopportun de continuer à appeler  $\Delta G^{\circ\#}$  enthalpie libre *standard* d'activation, alors que l'état de référence est différent. C'est la raison pour laquelle nous avons pris soin, dans notre article de l'« Actualité chimique » de désigner le  $\Delta G$  d'activation dans la référence 1 mol.l<sup>-1</sup> par  $\Delta G^{\circ\#}$ .

Les changements d'état de référence exposés dans (II) reprennent ceux de notre article, avec des notations différentes

(exemple : dans le cas des solutions idéales,  $\frac{M_s}{v_s}$  remplace le

volume molaire du solvant :  $v_m$ ). Nous sommes d'accord avec l'exposé concernant l'état standard : « solution infiniment diluée extrapolée à  $m = 1$  », qui, lui, ne figurait pas dans notre article.

Signalons le danger à utiliser la même notation pour les deux R apparaissant dans  $RT \ln \frac{RT(X^\circ)}{P^\circ}$  :

— R sous le logarithme dépend des unités de  $(X)^\circ$  et  $P^\circ$ .

• Si  $(X)^\circ = 1 \text{ mole.l}^{-1} = 10^3 \text{ mole.m}^{-3}$  et si  $P^\circ = 101325 \text{ Pa}$ ,  $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  mais alors P doit être exprimée en Pascal.

• Si  $(X)^\circ = 1 \text{ mole.l}^{-1}$  et si  $P^\circ = 1 \text{ atmosphère}$ ,  $R = 0,082 \text{ l.atm.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et P doit être exprimée en atmosphère.

— l'autre R ne dépend que des unités de  $\mu$  :  $R = 1,98 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  si  $\mu$  est en  $\text{cal.mole}^{-1}$  ou  $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$  si  $\mu$  est en  $\text{J.mole}^{-1}$ .

C'est la raison pour laquelle nous avons noté différemment ces deux R dans notre article. Cette difficulté avait déjà été signalée dans l'article de M. NOEL [2].

### 3. PROBLEME DES UNITES DE CONSTANTES DE VITESSE.

Dans (I), il est proposé d'écrire la vitesse sous la forme :

$$v = \frac{d(c)}{dt} = k(X)^\circ \frac{(A)}{(X)^\circ} \frac{(B)}{(X)^\circ} \quad (\text{formule 4})$$

ce qui, d'après les auteurs, « présente le gros avantage d'une constante de vitesse  $k$  indépendante des unités de concentration et qui s'exprime toujours en  $(\text{seconde})^{-1}$ , 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  $(\text{l.mole}^{-1})^n \text{ s}^{-1}$  ! »

Ce passage appelle de notre part les remarques suivantes :

a) Il n'y a, en fait, incohérence à utiliser  $k$  en  $(\text{l.mole}^{-1})^n \text{ s}^{-1}$  et la formule d'Eyring que si celle-ci n'a pas été établie avec tout le soin nécessaire du point de vue des dimensions. On trouvera dans notre article de l'« Actualité chimique » la démonstration rigoureuse de la formule d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \left( -\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} \right) \exp \left( -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} \right) (c^*)^{\Delta n^{\ddagger}} \quad (\text{formule XVIII})$$

où  $\Delta S^{\ddagger}$  et  $\Delta H^{\ddagger}$  sont les grandeurs d'activation dans l'état de référence  $c^* = 1 \text{ mole.l}^{-1}$  et  $\Delta n^{\ddagger}$  est la variation du nombre de moles lors de la formation du complexe activé à partir des réactifs ( $\Delta n^{\ddagger} = 0, -1$  ou  $-2$ , selon les cas).

On voit que les unités de  $k$  sont données par  $\frac{k_B T}{h} : s^{-1}$  et  $(c^*)^{\Delta n^{\ddagger}} : (\text{mole.l}^{-1})^{\Delta n^{\ddagger}}$ .

Ainsi pour les réactions monomoléculaires :  $k$  est en  $s^{-1}$  et, pour les réactions bimoléculaires :  $k$  est en  $\text{l.mole}^{-1}.s^{-1}$ .

b) D'un point de vue *pratique*, l'utilisation d'une constante de vitesse exprimée seulement en  $s^{-1}$  n'apporte rigoureusement aucune simplification, puisque la *valeur numérique* de  $k$  dépendra toujours des unités utilisées pour exprimer les concentrations, c'est-à-dire de la valeur de ce que nous appelons  $c^*$  et que M. DUTEIL appelle (X). Ces unités devront toujours être précisées pour que  $k$  soit utilisable.

c) Sur le plan *théorique*, la justification de constantes de vitesse en  $s^{-1}$  serait de pouvoir retrouver des constantes d'équilibre qui soient des nombres purs et de proposer ainsi une solution « élégante » au problème posé par M. NOEL [2].

En réalité, point n'est besoin de contourner la difficulté de cette façon, si l'on prend pour  $k$  la formule d'Eyring correcte (formule XVIII précédente).

Reprenons l'exemple :  $A + B \xrightleftharpoons[-1]{1} C$  de l'article (I).

L'application de la relation XVIII donne :

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \exp \left( -\frac{\Delta G_1^{\ddagger}}{RT} \right) (c^*)^{-1}$$

$$k_{-1} = \frac{k_B T}{h} \exp \left( -\frac{\Delta G_{-1}^{\ddagger}}{RT} \right).$$

A l'équilibre, en exprimant les vitesses de façon « classique » :  $k_1(A)_{eq}(B)_{eq} = k_{-1}(C)_{eq}$ , les concentrations étant en  $\text{mole.l}^{-1}$ .

$$\text{Soit : } K^*_{1c} = \frac{(C)_{eq}}{(A)_{eq}(B)_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \exp \left( -\frac{\Delta G^*}{RT} \right) (c^*)^{-1}$$

où :

$$\Delta G^* = \Delta G_1^{*+} - \Delta G_{-1}^{*+}$$

et :  $K_{1c}^*$  est une constante d'équilibre, *dimensionnelle*, dont les dimensions sont justement  $(c^*)^{-1}$  soit : l. mole<sup>-1</sup> [l'état de référence \* étant : 1 mole.l<sup>-1</sup>].

Si on se place, par exemple, en solution diluée idéale, on a :  $K_1^* = K_{1c}^* (c^*)^{-\Delta n}$  où  $K_1^*$  est une constante d'équilibre, *adimensionnelle*, [référence \*] et  $\Delta n$  la variation du nombre de moles lorsque l'on passe des réactifs aux produits (ici  $\Delta n = -1$ ).

On a aussi :

$K_1^* = K_1 (c^* v_m)^{-\Delta n}$  où  $K_1$  est la constante d'équilibre, *adimensionnelle*, reliée au  $\Delta G^0$  standard (correspondant à la référence : corps pur sous la pression de 101325 Pa) par :

$$K_1 = \exp \left( -\frac{\Delta G^0}{RT} \right),$$

donc calculable par les tables de thermodynamique. [cf. : article II et notre article de l' « Actualité chimique »].

Donc :

$$K_{1c}^* = K_1 v_m^{-\Delta n} = K_1 v_m \quad \text{dans ce cas.}$$

Ainsi :

$$K_1 v_m = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(C)_{\text{eq}}}{(A)_{\text{eq}} (B)_{\text{eq}}} = \frac{1 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$$

$v_m = 0,018 \text{ l.mole}^{-1}$   
 dans le cas de l'eau

adimensionnelle  
calculable par  
les tables de  
thermodynamique

Ainsi, en solution diluée idéale (état standard : corps pur sous 101325 Pa) :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = v_m^{-\Delta n} \exp \left( -\frac{\Delta G^0}{RT} \right).$$

On aurait, de la même façon, en phase gazeuse (état standard : gaz parfaits sous 101325 Pa) :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \left( \frac{R_1 T}{P^0} \right)^{-\Delta n} \exp \left( -\frac{\Delta G^0}{RT} \right)$$

- si  $R_1 = 0,082 \text{ l. atm. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

et  $P^\circ = 1 \text{ atm}$ ,  $\frac{k_1}{k_{-1}}$  est en  $(\text{l. mole}^{-1})^{-\Delta n}$  ;

- si  $R_1 = 8,31 \text{ J. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

et  $P^\circ = 101325 \text{ Pa}$  (système S.I.),  $\frac{k_1}{k_{-1}}$  est en  $(\text{m}^3 \text{ mole}^{-1})^{-\Delta n}$ .

#### 4. LES FORMULES D'EYRING ET D'ARRHENIUS.

On peut montrer [1] que, pour des réactions en solution diluée, on a bien, quelle que soit la molécularité de la réaction :

$E_a \simeq \Delta H^\circ\ddagger + RT$  où  $\Delta H^\circ\ddagger$  est l'enthalpie d'activation  
 expérimentale (référence : corps pur *standard*  
 (selon Arrhénius) sous 101325 Pa)

Ceci est en accord avec la relation p. 1186 de l'article (I).

On trouvera dans [1] les relations correspondantes pour le cas des réactions en phase gazeuse.

Dans leur premier article, MM. DUTEIL et coll. présentent un exemple d'utilisation de la formule d'Eyring en T.P. : étude de l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle. Cette présentation appelle deux remarques :

- Tout d'abord, il faut remarquer que, comme  $\Delta H^\circ\ddagger = E_a - RT$ ,

l'ordonnée à l'origine de  $\text{Ln } \frac{kh}{k_B T}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  vaut

$\frac{\Delta S^\circ\ddagger}{R} + 1$  et non  $\frac{\Delta S^\circ\ddagger}{R}$ , ce qui donne une valeur expérimentale pour  $\Delta S^\circ\ddagger$  de  $-58,7 - 8,3 = -67,0$  au lieu de  $-58,7 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ .

- Comme il a été signalé,  $\Delta S^\circ\ddagger$  ainsi obtenu est relatif à l'état de référence :  $1 \text{ mole.l}^{-1}$ . Heureusement, il s'agit d'une réaction SN1, donc pseudo-monomoléculaire ; il est donc possible de comparer directement  $\Delta S^\circ\ddagger$  expérimentale aux valeurs de la littérature ou des tables. Il en serait tout autrement si l'expérience portait sur une réaction bimoléculaire vraie. La correction de changement d'état de référence serait nécessaire avant toute comparaison sous peine d'enlever à cette dernière toute signification. Si les auteurs étaient conscients de cette difficulté au moment où ils ont écrit leur article, nous

trouvons regrettable qu'ils ne l'aient pas signalée aux lecteurs. Notre expérience de cinétistes montre en effet que les erreurs de ce genre sont très fréquentes et sont parfois suffisantes pour inverser certaines conclusions.

J. DELLACHERIE, G. SCACCHI,  
(Ecole Nationale Supérieure  
des Industries chimiques de Nancy).

J.-F. FOUCAUT,  
(Université de Nancy I).

---

#### BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] « *Problème des états de référence et des unités dans la formulation thermodynamique de la Théorie du complexe activé en cinétique chimique* », J. DELLACHERIE, J.-F. FOUCAUT et G. SCACCHI, *Actualité chimique*, septembre 1980, p. 35-40.
  - [2] « *Sur les constantes d'équilibres chimiques et grandeurs apparentées, leurs dimensions, leurs logarithmes* ». Y. NOEL, B.U.P. juin 1978, p. 1261-1286.
-