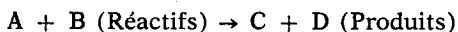


Profils énergétiques susceptibles d'illustrer un cours sur la cinétique chimique

Un article de MM. DUPONT, DUTEIL et LEGUEUT [1] paru dans le B.U.P. n° 625 (juin 1980) présentait une tentative de conciliation entre les équations aux dimensions, propres aux constantes d'équilibres et la formulation des constantes cinétiques déduites de la théorie d'Eyring. La recherche d'une réelle homogénéité entre les paramètres qui sont en général traités de manière indépendante et dans des chapitres différents constitue en effet un objectif très important, en particulier sur le plan de la pédagogie. C'est pourquoi il est regrettable qu'un tel propos ait été assorti de graphes dont la présentation risque de provoquer la plus grande confusion dans les concepts proposés aux élèves. Sans revenir sur les expressions formelles qui donnent la solution du problème soulevé et ont été exposées et discutées avec beaucoup de clarté dans un article de l'Actualité chimique également récent [2], nous nous bornerons à indiquer les différents types de graphes qui peuvent être effectués pour illustrer les aspects énergétiques associés à une cinétique de réaction sans heurter les concepts fondamentaux de la thermodynamique.

I. GRAPHE RELATIF A LA REACTION ENTRE ESPECES REACTIVES VRAIES.

Le graphe le plus fréquemment rencontré se rapporte à la transformation élémentaire n'impliquant qu'un élément « vrai » de chacune des espèces réactives, qu'il s'agisse de molécules, d'ions ou de radicaux. Si cette réaction élémentaire peut être symbolisée par :



la grandeur représentée en ordonnée correspond à l'énergie potentielle E_p (1) d'un système isolé dont le contenu se réduit à la matière constituant les réactifs (ou les produits). Ce système

(1) E_p comporte essentiellement l'énergie d'interaction électrostatique entre noyaux et l'énergie électronique. C'est, en fait, l'énergie totale du système diminuée de la somme des énergies cinétiques (électrons mis à part).

peut également contenir d'autres particules (solvant ou espèces non réactives) dont la présence sert à définir le « milieu » au sein duquel s'effectue la transformation ; on considère alors que ces particules ne sont pas affectées par le déroulement du processus réactionnel et ne jouent donc aucun rôle direct dans la variation d'énergie qui lui est associée (2). Cette variation est totalement définie par le déplacement relatif des diverses espèces constituant la matière en réaction, mais ces déplacements sont eux-mêmes difficiles à formuler dès que les entités réagissantes sont assez complexes. Ainsi, dans le cas d'une réaction entre deux atomes, comme :



il suffit d'un seul paramètre (la distance d entre ces atomes) mais il en faut trois pour représenter l'ensemble des positions possibles pour un système constitué à partir d'un atome et d'une molécule diatomique ($\text{H} + \text{Cl}_2$ par exemple), six pour décrire le système issu de deux molécules diatomiques ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ par exemple), et ainsi de suite (3). Par suite, s'il faut n coordonnées ($x_1, x_2, \dots, x_n$) pour définir la position dans l'espace de l'ensemble des réactifs, le diagramme énergétique : $E_p = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ correspond à une surface dans un espace à $(n + 1)$ dimensions, appelée surface d'énergie potentielle, qui ne peut être représentée simplement ; on convient alors de se limiter à la représentation d'une seule voie de réaction (chemin réactionnel), correspondant à une ligne tracée sur la surface d'énergie potentielle entre les points choisis pour représenter l'état initial et l'état final. Il est donc possible de caractériser un état intermédiaire quelconque par l'abscisse curviligne x de son point représentatif mesurée sur cette ligne. Cette abscisse x correspond à ce qu'il est convenu d'appeler la « coordonnée de réaction » (4) en fonc-

(2) Cette hypothèse n'implique nullement que l'on néglige, le cas échéant, les phénomènes de solvation car l'ensemble des particules constituant le milieu influe globalement sur les possibilités d'interaction entre les espèces A, B, C ou D et donc sur l'énergie potentielle E_p du système qu'elles constituent. De plus, il est toujours possible de prendre en considération les phénomènes de solvation en faisant intervenir une ou plusieurs molécules de solvant dans le schéma réactionnel : ces molécules font alors partie intégrante des réactifs et des produits.

(3) Pour décrire l'ensemble des positions relatives dans un système comportant p atomes, il faut $(3p - 6)$ paramètres si p est supérieur à 2.

(4) Il y a une infinité de coordonnées de réaction possibles pour un même état intermédiaire puisque l'on peut imaginer une infinité de chemins réactionnels passant par cet état.

tion de laquelle les variations de l'énergie E_p le long de la voie de réaction choisie peuvent être représentés (fig. 1). On se borne, en général, à la représentation des chemins réactionnels les plus simples. La réalisation de telles figures implique deux remarques complémentaires :

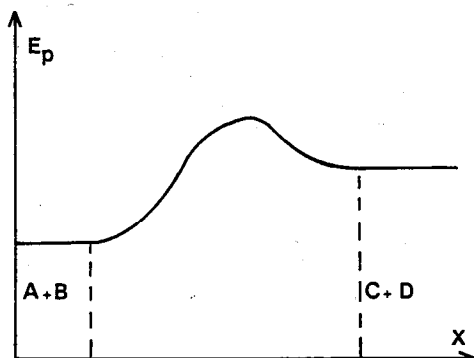


Fig. 1

a) lorsque les réactifs (ou les produits) sont suffisamment éloignés les uns des autres, ce qui est le cas dans les états initial et final, l'énergie E_p ne dépend pratiquement pas de leur position relative : la figure comporte donc un « plateau » à chacune de ses extrémités (et l'ordonnée du second n'est pas nécessairement inférieure à celle du premier).

b) Quel que soit le chemin choisi, la transformation envisagée ne peut avoir lieu sans que le système ait à surmonter une barrière de potentiel : la courbe $E_p = f(x)$ présente donc au moins un maximum dont la valeur dépend de la voie suivie par la réaction. Le lieu de ces maxima permet de définir, sur la surface d'énergie potentielle, une ligne de crête séparant le domaine des « réactifs » de celui des « produits ». Cette ligne de crête comporte au moins un col et les coordonnées $x_1, x_2, \dots, x_n$ correspondant à son point le plus bas décrivent une des configurations du système dans son état de transition ou de « complexe activé » (5).

(5) Seuls les états proches du col ont un poids statistique important et sont à prendre en considération bien qu'il soit nécessaire, en toute rigueur, de faire appel à l'ensemble des états du système possédant une énergie supérieure à la ligne de crête pour décrire correctement le complexe activé.

II. GRAPHE RELATIF A L'ENTHALPIE LIBRE.

La deuxième façon d'illustrer les évolutions, supposées isothermes, d'un système fermé consiste à représenter les variations de son enthalpie libre globale G . On choisit alors comme variable d'abscisse le degré d'avancement ξ défini par les conditions :

- $\xi = 0$ dans l'état initial,
- $\xi = 1$ si toutes les transformations permises par la stoechiométrie des réactions ont eu lieu intégralement. L'un des réactifs intervient en général comme facteur limitant et le rapport du nombre de moles de ce produit dans l'état initial au coefficient correspondant de l'équation stoechiométrique sera, par la suite, désigné par α .

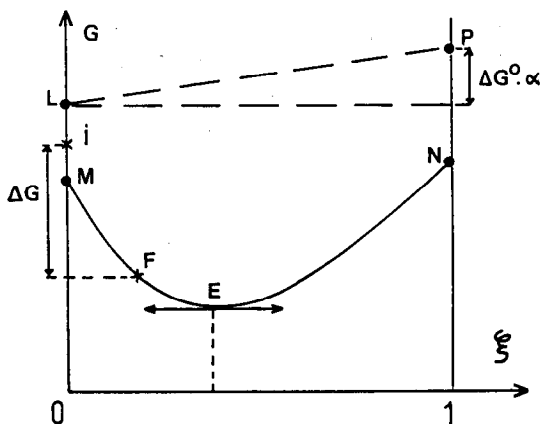


Fig. 2

L'allure générale des graphes est indiquée sur la fig. 2 où ont été mis en évidence divers points particuliers.

— Point L : tous les constituants du système avant réaction sont séparés les uns des autres et sont séparément dans leur état normal (standard).

— Point M : tous les mélanges susceptibles d'avoir lieu ont été effectués et le système a été porté à sa pression initiale, mais la réaction n'a pas commencé.

— Point I : l'état initial I de toute transformation réelle effectuée sous $P = 1$ atmosphère se situe entre L et M (bornes comprises).

— Point E : minimum de la courbe d'enthalpie libre, il décrit un état d'équilibre puisque les conditions de l'équilibre chimique découlent de la condition : $dG/d\xi = 0$. Ce minimum existe toujours même s'il est très proche de N (réaction quasi totale) ou de M (réaction pratiquement impossible), mais il n'est pas forcément unique. Toute transformation spontanée fait évoluer ξ en direction de ξ_E (6) mais cette limite n'est pas obligatoirement atteinte dans une transformation réelle.

— Point F : état final de la transformation étudiée. Il se situe obligatoirement entre I et E. Pour la clarté de la figure, il a été supposé différent de E.

— Point N : état fictif correspondant à la réaction complète ($\xi = 1$), les produits n'étant pas séparés.

— Point P : les produits de réaction sont séparés les uns des autres et sont séparément dans leur état normal (standard).

L'un des intérêts de la figure tient à ce qu'elle souligne la différence entre trois étapes distinctes : la transformation proprement dite, représentable par une courbe continue (entre M et N), intervenant entre le mélange des réactifs (LM) et la séparation des produits (NP) qui introduisent généralement des discontinuités. Sur cette figure, sont également mis en évidence la variation d'enthalpie libre ΔG correspondant au processus étudié et, lorsque le nombre de mole du produit limitant est égal au coefficient stoechiométrique correspondant ($\alpha = 1$), la variation d'enthalpie libre normale ΔG° de la réaction. La figure permet donc de rappeler la différence entre ces deux grandeurs la première (ΔG) étant toujours négative alors que la seconde (ΔG°) peut être positive. Il convient également de remarquer, lorsque $\alpha = 1$, que la grandeur ΔG° apparaît comme la différence d'ordonnée entre les points P et L et non entre les points N et M.

III. EXPLOITATION DES ENTHALPIES LIBRES NORMALES.

Il peut être intéressant pour discuter les modalités du déroulement de certaines réactions de disposer sur un tableau les valeurs correspondant aux enthalpies libres normales des produits initiaux, des produits finaux ainsi que de l'état de transition (fig. 3). Les deux premiers états correspondent aux points P et L du diagramme précédent dans le cas particulier où $\alpha = 1$, mais le troisième relatif au complexe activé n'a pas encore été

(6) La vitesse v de la réaction est proportionnelle à $d\xi/dt$ et le produit : $v \cdot (dG/d\xi)$ est essentiellement négatif ou nul en vertu du 2^{me} Principe.

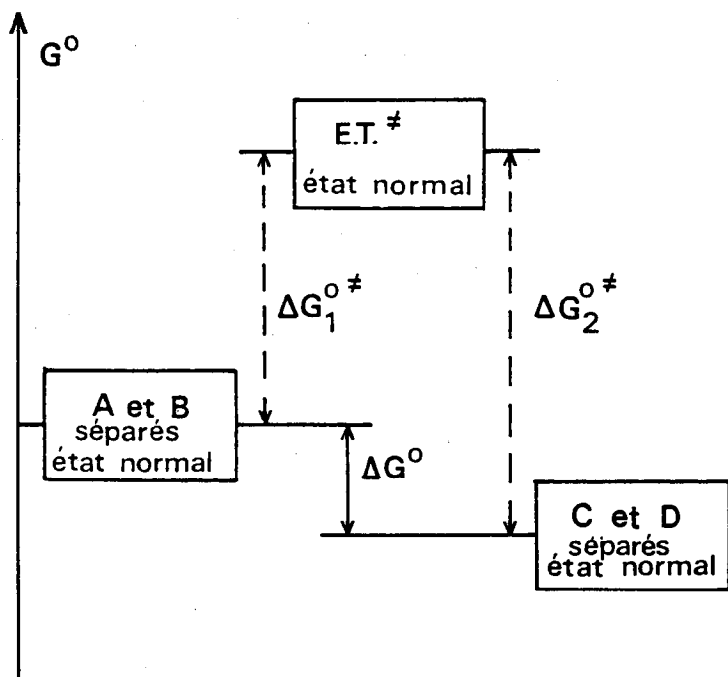


Fig. 3

représenté : c'est, en effet, un état fictif qui ne peut jamais être rencontré au cours d'une réaction. La figure ne comporte pas de variable d'abscisse car il n'existe pas de transformation qui corresponde à cette succession d'états. On peut y lire les enthalpies libres normales d'activation des réactions directes et inverses, ce qui permet d'introduire les enthalpies et entropies correspondantes et d'aborder la discussion du mécanisme réactionnel à partir des entropies d'activation.

IV. DISCUSSION.

Les trois figures qui précèdent correspondent à trois points de vue différents sur la transformation. Dans la figure 1, on s'intéresse à un événement à l'échelle microscopique. La multiplication des ordonnées par le nombre d'Avogadro, comme il a été indiqué dans la référence [1], n'y change rien et ne permet pas le passage à une grandeur macroscopique car toutes les fonctions macroscopiques usuelles sont d'origine statistique. Ainsi, l'énergie

interne de N systèmes identiques à celui qui correspond au point origine de la courbe tracée sur la figure 1 ne peut être identifiée à celle du mélange des réactifs (système correspondant au point M du deuxième graphe) car l'état initial de la transformation microscopique ne représente que l'un des états possibles de ce système, même si cet état a été choisi parmi les plus représentatifs. En outre, les fonctions H , S ou G telles qu'elles sont définies en thermodynamique macroscopique perdent leur sens au niveau microscopique. Les concepts usuels d'entropie, de pression ou même de température ne sont pas immédiatement transposables à ce niveau. De ce fait, seule l'énergie interne U définie par le Premier Principe conserve une signification et ce n'est pas le cas des fonctions qui en dérivent comme l'enthalpie ($U + PV$) ou l'enthalpie libre ($H - TS$). Il ne saurait donc être question de représenter, devant des étudiants, une transformation élémentaire entre particules vraies en utilisant, en ordonnée une fonction comme l'enthalpie libre. Inversement, toute représentation utilisant une fonction macroscopique de ce type recouvre obligatoirement un grand nombre d'événements microscopiques qui ne peuvent être tous identiques et elle ne se conçoit donc qu'avec une variable d'abscisse à caractère global, que ce soit la masse de matière entrée en réaction, le degré d'avancement ou tout autre paramètre équivalent.

Pour préciser ces notions et faire mieux comprendre la « nature » du complexe activé, il n'est pas inutile de prendre un exemple simple, en dehors du domaine de la chimie. Considérons par exemple le cas du jeu de basket-ball. Dans ce sport, chaque réaction élémentaire (ou « panier ») implique que le ballon passe à travers un cercle de rayon légèrement supérieur : l'état activé correspond alors à l'ensemble des systèmes cercle-ballon (7) qui se trouvent être réalisés au moment où la condition est remplie, compte tenu du fait que le cercle est fixe alors que les composantes de la vitesse du ballon peuvent être très variées. Une trajectoire gagnante particulière ne réalise que l'un des états possibles du complexe activé (cercle-ballon) et, de plus, il est possible de se rendre compte que même en prenant en considération toutes les trajectoires gagnantes issues d'un même point (ce qui correspond à un état initial unique à l'échelle microscopique), leur ensemble ne permet pas non plus d'observer l'intégralité des configurations constituant l'état de transition. Ce type d'exemple a pour avantage de bien préciser la différence profonde entre la description d'un événement dans son détail et celle d'un ensemble d'événements du même type considérés à travers une statistique globale. En outre, il est particulièrement « par-

(7) Assortis de leurs probabilités de réalisation effective.

lant » et il suffit de comparer le cas du basket-ball à celui du volley-ball où la condition se réduit à faire passer le ballon au-dessus d'un filet pour faire comprendre à des élèves que la condition imposée est beaucoup plus restrictive dans le premier cas que dans le second et que, par suite, l'entropie d'activation est beaucoup plus négative dans la cinétique de formation des « paniers » que dans celle de l'échange au-dessus d'un filet (8).

Les figures 1 et 2 correspondent donc à des approches différentes mais complémentaires du problème, elles tendent à décrire un même phénomène *réel* en se plaçant à deux niveaux différents : microscopique et macroscopique. La figure 3, en revanche, correspond à une préoccupation tout à fait différente. En effet, les probabilités de réalisation effective de l'état activé sont extrêmement faibles vis-à-vis de celles des états initiaux (ceux des réactifs); les comparaisons de niveaux d'énergie ne peuvent donc être effectuées qu'après correction des effets de concentration, ce qui est obtenu par recours aux états normaux. Qui plus est, ces états sont généralement fictifs soit par suite du choix d'une échelle de mesure (molarité, molalité, fraction molaire (9...)) pour exprimer la loi d'action des masses, soit du fait de l'application de cette loi à l'état activé. Par conséquent, les données rassemblées sur la figure 3 n'ont aucun rapport direct avec une transformation réelle bien qu'elles puissent être déduites immédiatement des observations expérimentales.

CONCLUSION.

La figure proposée dans l'article précité [1] et, malheureusement dans divers autres ouvrages représente les variations de G° (élément de la figure 3) en fonction du degré d'avancement (10) (élément de la figure 2) au moyen d'une courbe continue comme sur la figure 1. Elle réunit donc des grandeurs appartenant à des ordres différents et sa présentation à des élèves risque d'in-

(8) La barrière d'énergie à franchir ne détermine donc pas à elle seule la vitesse du processus qui dépend également du ΔS° , contenu dans le terme préexponentiel de l'expression d'Arrhénius.

(9) A chacune de ces échelles correspond un état normal particulier : solution hypothétique molaire, solution hypothétique molale, etc.

(10) L'article parle de « l'avancement de la réaction entre molécules vraies » et la variable d'abscisse représentée varie entre 0 et 1, ce qui n'est guère explicite en dépit des remarques sur la précision « qui ne doit pas être considérée comme un luxe en chimie ». D'ailleurs, même s'il s'agissait véritablement d'une coordonnée de réaction, le maximum de la courbe ne serait en aucun cas identifiable à G° puisque cette grandeur n'a pas d'équivalent au niveau des molécules vraies.

duire chez eux le maximum de confusion, voire d'idées fausses. Une telle figure doit donc être décommandée. Son remplacement par la succession des figures 1, 2 et 3 (ou, à la rigueur, 1 et 3) permet d'éviter trois erreurs graves qui sont parfois commises par nos élèves:

a) la confusion entre un état microscopique et un état macroscopique (on ne passe pas de l'un à l'autre en multipliant par le nombre d'Avogadro);

b) la confusion entre les valeurs propres au système et celles qui se rapportent aux états normaux, par exemple ΔG et ΔG° (combien de fois a-t-on entendu déclarer que toute réaction entre deux produits est impossible puisque le ΔG° est positif?);

c) la description d'un événement réel (donc spontané) par une courbe où l'on voit l'enthalpie libre passer par un maximum. Pour qu'il n'y ait aucune ambiguïté à ce sujet, la figure 3 est présentée sous la forme d'un tableau et aucune flèche ou courbe n'y suggère le passage continu d'un état à un autre.

R. GABORIAUD et D. LEMORDANT,
(Ecole Nationale Supérieure de Chimie
de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. DUPONT, M. DUTEIL et C. LEGUEUT. — B.U.P. n° 625 (1980).
- [2] J. DELLACHERIE, J.-F. FOUCAUT et G. SCACCHI. — *L'Actualité chimique*, septembre 1980.
- [3] Ouvrages à consulter :
G.-M. BARROW. — « Chimie physique », Tome 2, Ed. Masson (1976).
N. EMANUEL et D. KNORRE. — « Cinétique chimique », Ed. Mir (1975).