

Détermination expérimentale de l'énergie d'activation d'Arrhénius d'une réaction

par Stanislas ANTONIK,

Université des Sciences et Techniques de Lille
59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex.

A PROPOS DE LA NOTION D'ENERGIE D'ACTIVATION D'UNE REACTION ET DE SA MESURE

I. INTRODUCTION.

Deux méthodes permettent de déterminer expérimentalement les énergies d'activation de réactions simples :

- détermination issue de l'équation de vitesse (pratiquement la seule utilisée par la plupart des expérimentateurs, mais malheureusement le plus souvent sans aucune précaution) ;
- détermination issue de l'équation intégrée reliant le degré d'avancement au temps, curieusement rarement utilisée.

Comme les précautions expérimentales à prendre sont souvent escamotées, j'ai jugé opportun de développer le sujet sur les plans théorique et expérimental.

De plus, moyennant certaines approximations, justifiées *a priori*, je me propose de montrer que ces deux méthodes classiques, peuvent être étendues aux réactions les plus complexes, à condition de prendre toujours les mêmes précautions expérimentales.

II. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION D'ARRHENIUS D'UNE REACTION SIMPLE.

Rappelons que l'on appelle réaction simple [1], toute réaction qui obéit à un ordre, c'est-à-dire dont la cinétique est représentable par une relation de la forme :

$$v = k [A]^{p_1} [B]^{p_2} \dots$$

$p_1 + p_2 + \dots$ est l'ordre global de la réaction (pouvant être confondu ou non avec la molécularité).

La plupart des réactions simples suivent la relation empirique d'ARRHENIUS [2] proposée en 1889 visiblement par analogie

avec la loi de VAN'T HOFF relative au déplacement des équilibres avec la température. Elle s'exprime par la relation :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

k étant une grandeur physique (donc dimensionnée), cette relation pour être correcte devrait s'écrire [3] :

$$\frac{d \ln k \cdot (\text{unité de } k)^{-1}}{dT} = \frac{E}{RT^2}.$$

Si l'énergie d'activation E ne varie pas ou très peu avec la température, l'intégration donne :

$$k = a \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right),$$

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

Pour déterminer l'énergie d'activation d'ARRHÉNIUS d'une réaction simple (donc par définition qui obéit à un ordre) il suffit en principe de disposer de données se rapportant à deux températures différentes. En fait, il en faut davantage pour s'assurer que la réaction obéit effectivement à la loi d'ARRHÉNIUS, mais surtout pour effectuer cette détermination avec le plus de rigueur.

Deux méthodes permettent, en principe, de déterminer expérimentalement les énergies d'activation de ces réactions :

- détermination issue de l'équation de vitesse,
- détermination issue de l'équation intégrée reliant le degré d'avancement au temps.

1) Détermination issue de l'équation intégrée reliant le degré d'évolution de la réaction au temps.

Pour une réaction d'ordre 1, on aura : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

qui, une fois intégrée, conduit à $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]}$.

Pour une réaction d'ordre n quelconque, faisant intervenir par exemple un seul réactif initial, l'expression de la vitesse se

réduit à : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$, dont l'intégration fournit :

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right] \text{ si } n \neq 1$$

soit d'une façon générale : $kt = f([A], [A]_0)$.

Partant des mêmes concentrations initiales, si on mesure à deux températures différentes (et à volume constant) les valeurs du temps pour le même degré d'avancement de la réaction, on constate qu'en faisant le quotient :

$$\frac{k_1 t_1}{k_2 t_2} = \frac{f([A], [A]_0)}{f([A], [A]_0)} = 1$$

soit :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1},$$

les constantes de vitesse sont dans le rapport inverse des temps mesurés pour le même degré d'avancement de la réaction.

En réalisant la même opération, pour diverses températures, on aura d'une façon générale :

$$k_i t_i = f([A], [A]_0) = \text{cte} = \alpha.$$

Comme $k = a \cdot \exp(-E/RT)$:

$$\ln k \cdot (\text{unité de } k)^{-1} = \ln a \cdot (\text{unité de } a)^{-1} - \frac{E}{RT}$$

et par suite :

$$\ln t \cdot (\text{unité de } t)^{-1} = \ln \alpha - \ln a \cdot (\text{unité de } a)^{-1} + \frac{E}{RT}.$$

Par conséquent $\ln k \cdot (\text{unité de } k)^{-1}$ est une fonction affine de $1/T$ dont la pente est $-E/R$ et $\ln t \cdot (\text{unité de } t)^{-1}$ est également une fonction affine de $1/T$ mais de pente E/R (fig. 1).

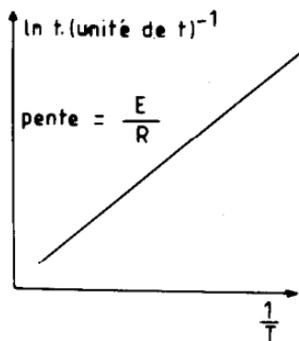


Fig. 1

2) Détermination issue de l'équation de vitesse.

Pour une réaction d'ordre n quelconque, on a :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n.$$

A deux températures différentes, si on mesure (à volume constant) les valeurs de la vitesse pour le même degré d'avancement de la réaction (valeur de $[A]^n$ la même avec une consommation de A identique, ce qui suppose de partir des mêmes concentrations initiales), en faisant le quotient :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1[A]^n}{k_2[A]^n} = \frac{k_1}{k_2}$$

on constate que les constantes de vitesse sont dans le même rapport que les vitesses de transformation.

En réalisant la même opération, en prenant les mêmes précautions à diverses températures, on aura d'une façon générale :

$$v_i = a \cdot k_i \text{ avec } a = \text{cte.}$$

Comme $\ln k \cdot (\text{unité de } k)^{-1} = \ln a (\text{unité de } a)^{-1} - \frac{E}{RT}$, par suite :

$$\ln v \cdot (\text{unité de } v)^{-1} = \ln a \cdot (\text{unité de } a)^{-1} + \ln a - \frac{E}{RT}.$$

Par conséquent $\ln k \cdot (\text{unité de } k)^{-1}$, comme $\ln v \cdot (\text{unité de } v)^{-1}$ est une fonction affine de $1/T$ dont la pente est $-E/R$ (fig. 2).

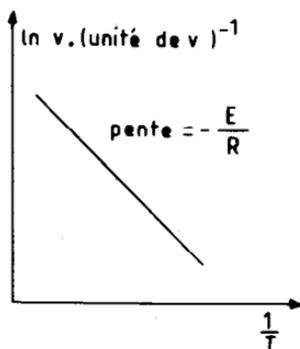


Fig. 2

3) Protocole expérimental.

La méthode du pyromètre, due à MALLARD et LE CHATELIER [4] est parfaitement adaptée à la mesure d'une énergie d'activation

d'une réaction car elle permet commodément de faire varier la température dans un intervalle très large (jusqu'à 1 000 °C très facilement). Elle consiste à envoyer brusquement un mélange gazeux dans un réacteur préalablement vidé et porté à une certaine température. Un manomètre à mercure permet de mesurer la pression des gaz introduits.

Cette technique est également utilisable avec des liquides ou des solides [5]. Le liquide ou le solide solubilisé dans un solvant est alors introduit à l'entrée du réacteur (préalablement vidé) au moyen d'une seringue de chromatographie. La quantité de liquide injecté est calculée, en considérant sa vapeur comme un gaz parfait, ce qui n'est pas tellement inexact aux pressions relativement basses auxquelles on travaille. Par application de la formule $pV = nRT$, on détermine le nombre de moles à injecter, puis le nombre de microlitres (μl) par l'intermédiaire de la densité. Pour éviter les condensations éventuelles, il suffit de chauffer l'ajutage du réacteur ainsi que les dispositifs d'introduction du liquide et éventuellement le capteur de pression, à des températures comprises entre 100 et 300 °C.

Pour chaque température, le vide étant réalisé, on détend le mélange gazeux à étudier d'un ballon dans le réacteur, ou on injecte une quantité connue de liquide au moyen de la seringue. Avec les gaz, l'introduction du même nombre de moles nécessite à chaque température de corriger la pression d'introduction (il faut travailler à $P/T = \text{cte}$).

La réaction se produit, on peut suivre par exemple, la variation du nombre de moles, donc de la pression, au moyen d'une jauge différentielle (chauffée ou non). La réaction peut encore être contrôlée par des dosages, soit des réactifs initiaux ou soit des produits qui s'accumulent au cours du temps. Pour cela, on « stoppe » la réaction à différents stades d'avancement, en récupérant brusquement les produits par des systèmes de pièges variés (pièges refroidis à l'azote liquide, pompe töppler...).

Les différents composés sont ensuite analysés par diverses méthodes : polarographie, chromatographie, spectroscopie infra-rouge, pHmétrie,....).

Pour chaque température, on trace en fonction du temps les courbes de consommation du réactif minoritaire par exemple, ou celle d'accumulation d'un produit important. Les valeurs des vitesses ou des temps, sont mesurées pour le même degré d'avancement c'est-à-dire aux points où la consommation du réactif minoritaire ou l'accumulation du produit considéré est toujours la même, quelle que soit la température.

4) Conclusion.

Moyennant certaines précautions indispensables, c'est-à-dire, en partant des mêmes concentrations initiales et en mesurant (à volume constant) les valeurs des temps ou des vitesses pour le même degré d'avancement d'une réaction, on constate qu'on peut aisément en déterminer l'énergie d'activation.

En réalité, il n'est pas nécessaire de connaître l'ordre, ni la constante de vitesse.

IV. LOI D'ARRHENIUS ET REACTIONS OBEISSANT A DES LOIS CINETIQUES COMPLEXES.

Etant donné :

- que la loi d'ARRHÉNIUS permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction simple dont en réalité ni l'ordre, ni la constante de vitesse ne sont connus,
- que la plupart des réactions simples d'un point de vue cinétique sont en réalité des réactions complexes du point de vue microscopique,

on peut toujours en utilisant les mêmes précautions et moyennant certaines approximations, montrer que les méthodes de détermination précédentes peuvent être généralisées au cas des réactions à cinétiques complexes (réactions en chaînes linéaires ou ramifiées par exemple).

1) Généralités sur les réactions dites complexes.

On obtient souvent une interprétation satisfaisante de la cinétique des réactions complexes en supposant qu'elles résultent d'une suite de réactions élémentaires ou simples, dont l'ensemble constitue le mécanisme de la réaction complexe. La loi de vitesse globale d'une telle réaction est la solution d'un système d'équations différentielles dont la résolution rigoureuse présente en général des difficultés mathématiques pratiquement insurmontables, sans l'aide de calculatrices électroniques. C'est pourquoi, pour simplifier les calculs, on utilise classiquement deux approximations :

- le principe de l'étape limitante (ou cinétiquement déterminante) : lorsque dans une suite de réactions élémentaires, l'une d'entre elles est beaucoup plus lente que toutes les autres, on considère que c'est elle qui impose la vitesse à la réaction globale ;
- l'approximation de l'état quasi-stationnaire : on admet qu'au bout d'un intervalle de temps assez faible généralement inaccessible à l'expérience, la concentration de certaines espèces chimiques très réactives, demeure faible et pratiquement

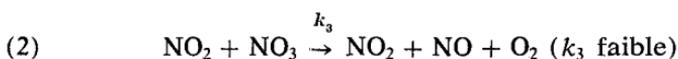
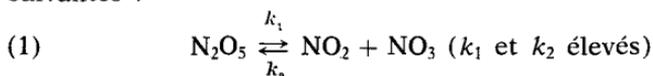
constante. La méthode consiste à écrire que pour tout intermédiaire réactionnel A, $\frac{d[A]}{dt} \approx 0$. On transforme ainsi un certain nombre d'équations différentielles en équations algébriques dont la résolution s'avère plus aisée.

2) Mécanisme d'une réaction simple : décomposition de N_2O_5 [6].

En phase gazeuse, la réaction : $2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$ est du 1^{er} ordre cinétique, avec à 45 °C : $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La décomposition du pentaoxyde de diazote est un exemple frappant de réaction simple présentant un ordre expérimental égal à un alors que la molécularité est deux.

En fait, de par son mécanisme, c'est une réaction complexe faisant intervenir les intermédiaires réactionnels NO et NO_3 ; le mécanisme admis [6] est constitué des étapes simples suivantes :



a) D'après la méthode de l'étape limitante, la vitesse de réaction doit être proportionnelle au produit $[NO_2][NO_3]$. Ce produit, si l'équilibre (1) est atteint, est proportionnel à $[N_2O_5]$. On trouve bien une loi du premier ordre.

b) L'application de l'état quasi-stationnaire, revient à écrire :

$$\frac{d[NO_3]}{dt} \approx 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[NO]}{dt} \approx 0$$

ce qui se traduit par :

$$k_1 [N_2O_5] - k_2 [NO_2][NO_3] - k_3 [NO_2][NO_3] - \dots \dots k_4 [NO][NO_3] \approx 0 \quad (1)$$

$$k_3 [NO_2][NO_3] - k_4 [NO][NO_3] \approx 0. \quad (2)$$

En tirant $[NO]$ de l'expression (2) et $[NO_3]$ de (1), on aboutit à l'expression de la vitesse de disparition du pentaoxyde de diazote en fonction du temps :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$$

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \approx \frac{2k_1k_3[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2 + 2k_3} \approx \frac{2k_1k_3}{k_2}[\text{N}_2\text{O}_5],$$

en négligeant k_3 devant k_2 au dénominateur, soit : $v \approx k[\text{N}_2\text{O}_5]$.
On retrouve bien une loi du premier ordre pour la réaction, dont l'énergie d'activation (globale ou apparente) est égale à :

$$E \approx E_1 + E_3 - E_2.$$

En conclusion, ce qu'il faut retenir c'est qu'un grand nombre de réactions de décomposition d'ordre global un sont en fait des réactions à mécanismes complexes. Le passage direct d'une molécule compliquée à ses produits de décomposition est très invraisemblable, car il suppose la rupture et la formation simultanée d'un nombre élevé de liaisons.

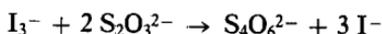
3) Réactions en chaînes linéaires : exemple de la synthèse de HBr.

La réaction de synthèse thermique du bromure d'hydrogène a été soumise à une étude complète et précise par BODENSTEIN et LIND [7] en 1907. La méthode expérimentale consiste à prendre des ampoules contenant un mélange identique de dihydrogène et de dibrome, dans chaque série d'expériences, et de les porter à une température déterminée située entre 205 et 302 °C ; puis de les refroidir une à une, après des temps déterminés.

Le mélange réactionnel est fixé en brisant l'ampoule dans une solution d'iodure de potassium : le dibrome est titré au thio-sulfate de sodium selon les réactions :



et :



et le bromure d'hydrogène à la baryte, suivant :



Ces auteurs ont d'abord constaté que l'expression :

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)(b - x)^{1/2}$$

(a et b étant les concentrations initiales respectives de dihydrogène et du dibrome) se vérifie en début de la réaction.

Après avoir constaté que la vitesse au cours du temps est influencée par la présence du produit de la réaction (la concen-

tration du produit devait figurer au dénominateur de l'expression de la vitesse), les deux chercheurs ont essayé différentes formules, telle que :

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(1-x)(b-x)^{1/2}}{ax};$$

mais c'est finalement l'expression :

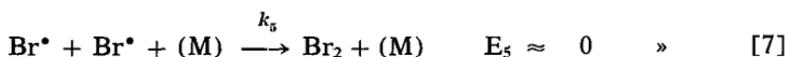
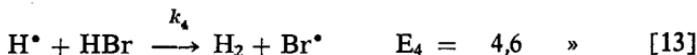
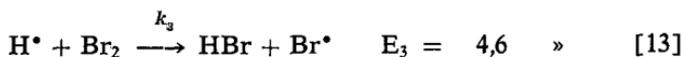
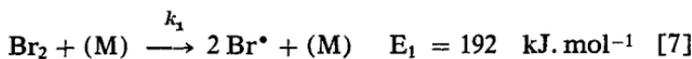
$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)(b-x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b-x}}$$

avec $m = \text{cte}$, qu'ils ont retenue comme traduisant de la manière la plus exacte l'ensemble des résultats expérimentaux. Les valeurs de la constante calculée avec cette expression se montrent stables au cours du même essai et reproductibles d'une expérience à l'autre. L'intégration de cette équation se fait assez facilement en prenant soin de distinguer trois cas, suivant les valeurs respectives des concentrations initiales de dihydrogène et du dibrome. On aboutit à des relations du type :

$$k \cdot t = f(\text{concentration}).$$

Les auteurs ont dégagé de l'expression de la vitesse des renseignements intéressants sur le mécanisme intime de la réaction ; mais la justification complète a été donnée par CHRISTIANSEN [8], HERZFELD [9], POLANYI [10] qui sont arrivés indépendamment à la même conclusion. Utilisant la théorie des chocs ternaires JUNG [11] et JOST [12] ont fourni un schéma plus général du mécanisme de la réaction.

Le mécanisme de la réaction de synthèse du bromure d'hydrogène se réduit à cinq étapes élémentaires :



(M étant une molécule quelconque du système).

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux atomes, on aboutit à une expression assez compliquée de la vitesse :

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \approx 2 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}}$$

mais comme à l'origine, il n'y a pas de bromure d'hydrogène la vitesse se ramène à la relation simplifiée :

$$v_0 = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \approx 2 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{H}_2]_0 [\text{Br}]_0^{1/2}.$$

Les deux expressions de la vitesse obtenues de manière théorique s'identifient bien avec les expressions expérimentales précédemment trouvées.

Cet accord constitue donc une justification des hypothèses et des simplifications qui y ont conduit.

Conséquence : à différentes températures ; partant des mêmes concentrations initiales de dihydrogène et de dibrome, en mesurant la vitesse de formation de HBr à l'origine (v_0) il est possible d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation globale de la réaction :

$$E \approx E_2 + 1/2 E_1 - 1/2 E_5.$$

Mais à un instant t quelconque de la réaction, la mesure de l'énergie d'activation globale de la réaction n'a en principe aucune signification physique à cause du rapport k_4/k_3 qui apparaît au dénominateur du terme de droite, et qui va varier avec la température. Or, fait expérimental quelque peu inattendu, ce rapport reste constant aux erreurs d'expériences près. Ceci s'explique d'ailleurs aisément : les réactions (3) et (4) possèdent la même énergie d'activation. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme générale :

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} \approx k \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + m \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

avec :

$$m = \frac{k_4}{k_3} \approx \text{cte} \quad \text{et} \quad k = 2 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}.$$

L'intégration de cette équation conduit à des relations de la forme : $kt = f(\text{concentration})$.

La grandeur E donnant la loi de variation de k avec la température peut être considérée comme une énergie d'acti-

tion globale (ou apparente) de la réaction ; elle reste égale à $E \approx E_2 + 1/2 E_1 - 1/2 E_3$. Elle peut être déterminée expérimentalement en mesurant des grandeurs (temps ou vitesse) pour le même degré d'avancement de la réaction...

4) Réactions en chaînes ramifiées.

Les considérations précédentes sont généralisables à des cas encore plus complexes tels que les réactions en chaînes ramifiées. Quand une réaction en chaînes ramifiées obéit à la loi d'ARRHÉNIUS, cela veut dire qu'elle obéit globalement à un ordre, c'est-à-dire que la cinétique globale de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot f(\text{concentrations}) \text{ ou } k \cdot t = f(\text{concentrations})$$

avec les restrictions suivantes :

$$k = \prod_i k_i^{q_i}$$

avec $q_i > 0$ ou < 0 , entier ou fractionnaire, d'énergie d'activation globale (ou apparente) :

$$E = \sum_i q_i E_i$$

les fonctions $f'(\text{concentrations})$ et $f(\text{concentrations})$ sont des fonctions complexes des concentrations ne renfermant en aucun cas, de constantes de vitesse.

Moyennant certaines approximations justifiées *a priori* (principe de l'étape limitante ; approximation de l'état quasi-stationnaire), diverses réactions en chaînes ramifiées peuvent être traitées de cette manière...

V. REACTIONS COMPLEXES PRESENTANT UN COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE.

1) Définition d'un coefficient négatif de température.

Pour un même degré d'avancement de la réaction, la vitesse apparente, définie par la pente de la tangente à la courbe de variation de pression en fonction du temps, au point considéré, diminue à partir d'une certaine température alors que la température continue d'augmenter. Donc l'énergie d'activation globale devient négative dans cette zone.

Interprétation :

Expérimentalement, jusqu'à une certaine température, on constate que la réaction globale obéit formellement à la loi d'ARRHÉNIUS : elle respecte donc un certain ordre global et par suite une certaine stoechiométrie (un petit nombre de réactions élémentaires ou simples imposent leur vitesse à la réaction glo-

bale). La cinétique peut se mettre sous la forme :

$$v = \prod_i k_i^{Q_i} \cdot f'(\text{conc.}) \quad \text{avec} \quad E = \sum_i Q_i E_i > 0.$$

Au-delà d'un seuil de température, d'autres réactions à forte énergie d'activation négligeables jusqu'alors interviennent, puis prévalent à température plus élevée. La réaction globale obéit encore à la loi d'ARRHÉNIUS avec un ordre différent du précédent et de stoechiométrie différente. La cinétique se met toujours sous la forme :

$$v = \prod_j k_j^{Q_j} \cdot f_1(\text{conc.}) \quad \text{avec} \quad E = \sum_j Q_j E_j < 0.$$

2) Premier exemple : oxydation de CF_3Br entre 500 et 800 °C [14].

Sur la fig. 3, sont représentées les courbes de variation de pression de la réaction en fonction du temps. Elles ont été obtenues à $P_0/T_0 = \text{cte}$, pour différentes températures. On constate que la vitesse à l'origine (définie par $d(\Delta P)/dt$ à l'origine) et la variation de pression :

— augmentent entre 499 et 671 °C (fig. 3 a),

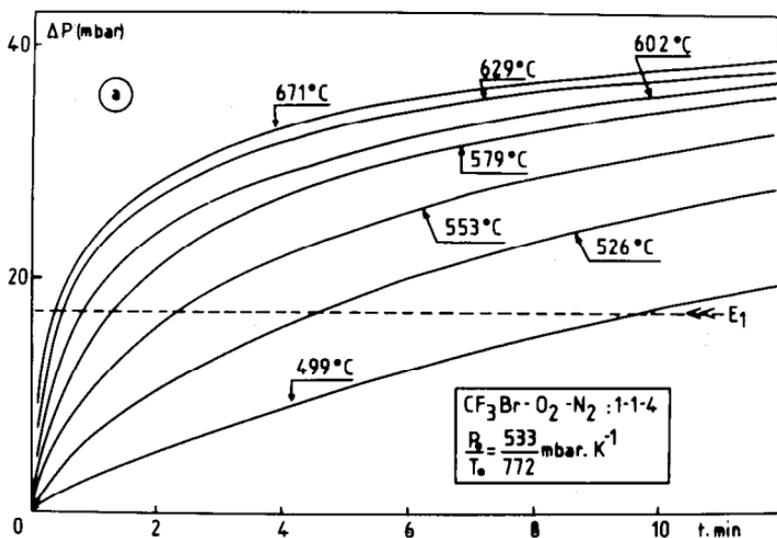


Fig. 3 a.

— diminuent au-delà de 671 °C (fig. 3 b).

A partir de ces courbes, il est possible de déterminer les valeurs approximatives des énergies d'activation globale de

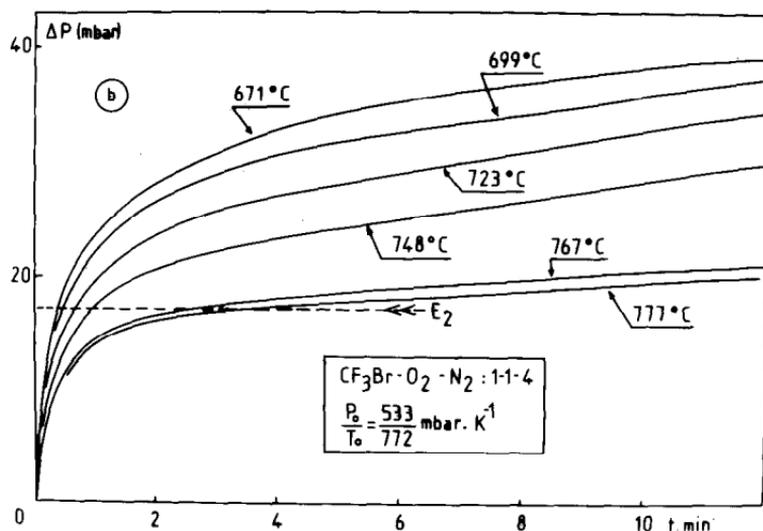


Fig. 3 b.

la réaction pour un degré d'avancement donné, pour chacun des deux domaines de températures précités. En portant $\lg[t \cdot (\text{min}^{-1})]$ en fonction de $1/T$ (fig. 4), t (en min.) étant mesuré pour chaque température pour le même ΔP , on trouve

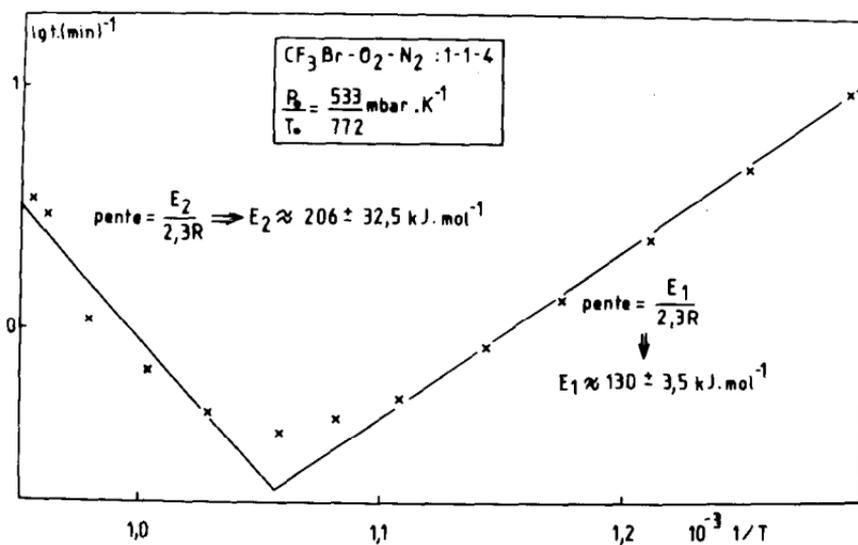


Fig. 4

deux droites qui se coupent (en un point correspondant à une température voisine de 671 °C). Les pentes des droites, obtenues en utilisant la méthode des moindres carrés, permettent de calculer les énergies d'activation globales (ou apparentes). On trouve pour l'énergie d'activation globale E_1 (en dessous de 671 °C) une valeur positive égale à $130 \pm 3,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et pour E_2 (au-dessus de 671 °C) une valeur négative de $206 \pm 32,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette dernière valeur est moins précise par suite d'une plus grande irreproductibilité des résultats dans ce domaine de température.

Remarque :

En toute rigueur, on devrait effectuer les mesures de temps, non pas pour le même AP, mais pour le même nombre de moles accumulées. Dans ces conditions, on trouve pour l'énergie d'activation globale E_1 (en dessous de 671 °C) une valeur positive égale à $110 \pm 3,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit une valeur inférieure d'environ 15 % à celle obtenue en mesurant les temps pour le même ΔP ; pour l'énergie d'activation E_2 (au-dessus de 671 °C) on retrouve sensiblement la même valeur, ce qui s'explique par le fait que la valeur de E_2 elle-même est obtenue expérimentalement à 16 % près.

Bien que les mécanismes dans ces deux domaines ne soient pas encore définitivement assis, on peut néanmoins avancer les explications qualitatives suivantes :

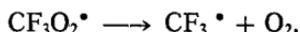
- En dessous de 670 °C, pour rendre compte de la réaction macroscopique, il faut faire intervenir trois stoechiométries principales :



- Au-dessus de 670 °C, le composé CF_3OF provenant de la stoechiométrie (S_3) n'est plus formé, par contre on voit apparaître un produit nouveau C_2F_6 s'expliquant par la nouvelle stoechiométrie :



L'apparition du coefficient négatif pour la réaction d'oxydation de CF_3Br , s'interprète très bien en faisant intervenir, dans le mécanisme relativement complexe comprenant une quinzaine d'étapes élémentaires, la réaction inverse de formation des radicaux CF_3O_2^* :



de forte énergie d'activation : $E \approx 157 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, comparée à celle de formation de CF_3O_2^* (voisine de zéro).

3) Deuxième exemple : réactions d'oxydation et de combustion des composés hydrocarbonés.

Les réactions d'oxydation des composés hydrocarbonés sont des réactions dites auto-accelérées en chaînes ramifiées. Les courbes de variation de pression en fonction du temps ont une forme en S. La vitesse de ces réactions passe par un maximum au cours du temps. Les réactions ne sont pas isothermes. La variation d'élévation de température ($\Delta\theta$), pouvant atteindre 10-15 °C au maximum de vitesse, suit en fonction du temps sensiblement la courbe de vitesse de la réaction (fig. 5).

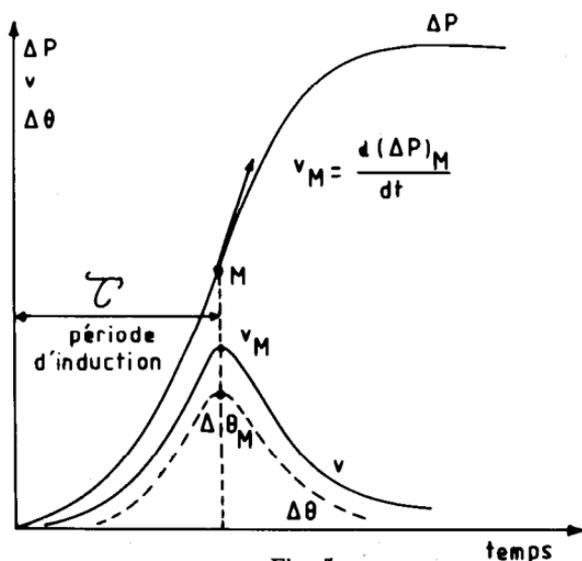


Fig. 5

Le coefficient négatif de ces réactions a été mis en évidence pour la première fois par PEASE en 1929 [15] lors d'une étude en dynamique de la réaction d'oxydation du propane.

A titre d'exemples, examinons sur une isobare en fonction de la température le comportement des réactions lentes d'oxydation des mélanges propène : 30 % - oxygène : 70 % et propane : 30 % - oxygène : 70 % [16]. En faisant varier la température à pression et concentration constantes, la vitesse maximale v_M de la réaction d'oxydation du propène (courbes en traits pleins) diminue légèrement quand la température s'élève entre 350 et 380 °C (coefficient négatif de température) passe par un minimum puis augmente de nouveau après 400 °C (fig. 6 a). Par contre la période d'induction du maximum de vitesse (intervalle de temps séparant l'instant de l'introduction des gaz dans le réacteur du maximum de vitesse) diminue fortement entre 300 et

400 °C et cette diminution s'amortit aux températures plus élevées (fig. 6 b). Quant au coefficient de température négatif du propane (courbes en pointillés), il est manifeste sur cette figure qu'il est beaucoup plus marqué que celui du propène.

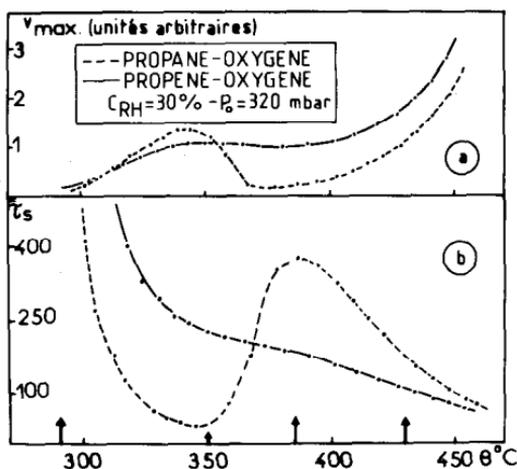


Fig. 6

A titre indicatif, on peut fournir les valeurs très approximatives des énergies d'activation globales relatives aux variations de v_M et τ avec la température, mesurées sur cette même isobare (mais en toute rigueur il faudrait travailler à $P_0/T_0 = \text{cte}$ et tenir compte de l'élévation de température $\Delta\theta_M$ se produisant au maximum de vitesse). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I [16].

Tableau I

	E (kJ. mol ⁻¹)	Basse température	Haute température
		$\theta < 330^\circ \text{C}$	$\theta > 400^\circ \text{C}$
Propane	E_{v_M}	188	150
	E_τ	209	100
Propène	E_{v_M}	96	100
	E_τ	96	75

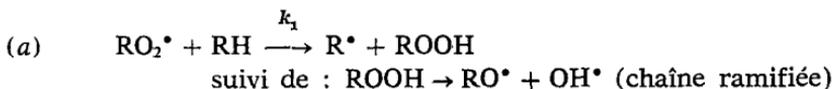
On constate, tout au moins à basse température, que les valeurs des énergies d'activation apparentes, déterminées par les deux méthodes, sont du même ordre de grandeur, aussi bien

pour le propane, que pour le propène. Ce résultat permet de dire que la réaction d'oxydation à basse température bien que de nature très complexe obéit bien à un ordre.

Explication qualitative : Sans entrer dans le détail des mécanismes qui sont encore discutés, on peut néanmoins fournir une explication qualitative très correcte de ces phénomènes. En dessous de 330 °C, la réaction d'oxydation de ces hydrocarbures est une réaction en chaînes ramifiées par l'intermédiaire des hydroperoxydes moléculaires (RO_2H , R^\bullet étant un radical alkyle ou acyle). Dans l'intervalle de température correspondant au coefficient négatif de température, ces hydroperoxydes ne peuvent plus se former et la ramification disparaît (d'où une diminution de vitesse maximale de la réaction). Au-dessus de 400 °C, une autre réaction en chaînes ramifiées prend naissance (par l'intermédiaire de H_2O_2 par exemple), la vitesse maximale de la réaction augmente de nouveau. Comme cette dernière interfère plus ou moins avec la réaction responsable du coefficient négatif de température, la réaction globale ne semble plus obéir à un ordre tout au moins dans cette zone de température...

Interprétation d'un coefficient négatif de température : La diminution de la vitesse maximale de la réaction dans le domaine de coefficient négatif de température s'explique par une compétition entre un processus de ramification et un processus en chaîne linéaire ; ce dernier l'emporte sur le premier quand la température s'élève.

Soit la compétition entre les deux processus suivants :



avec $E_1 \approx 29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_2 \approx 84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ comme ordre de grandeur.

Le processus (b) est d'ordre un mais d'énergie d'activation E_2 supérieure à celle du processus (a) d'énergie d'activation E_1 mais d'ordre deux.

L'élévation de température favorise la réaction (b) aux dépens de la réaction (a). Illustrons ceci par l'examen du rapport de vitesse de ces deux réactions en fonction de la température.

On a :

$$v_1 = k_1 [RO_2^\bullet] [RH] = k_0 \cdot e^{-E_1/RT} [RO_2^\bullet] [RH]$$

et :

$$v_2 = k_2 [RO_2^\bullet] = a \cdot e^{-E_2/RT} [RO_2^\bullet]$$

soit pour le rapport :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{a}{k_0 \cdot [\text{RH}]} e^{-(E_2-E_1)/RT}$$

Application numérique : Si :

$$a \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}; \quad k_0 \approx 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

et :

$$[\text{RH}] \approx 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\frac{v_2}{v_1} \approx 10^5 e^{-55/RT} \text{ avec } R = 8,32 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

d'où les valeurs du rapport de vitesse pour quelques températures, rassemblées dans le tableau II :

Tableau II

θ (°C)	T (K)	$\frac{v_2}{v_1}$
127	400	$8,9 \cdot 10^{-3}$
227	500	$2,3 \cdot 10^{-3}$
327	600	2
427	700	9,4

VI. CONCLUSION.

On peut donc toujours, moyennant certaines approximations, montrer que les deux méthodes classiques de détermination des énergies d'activation dans le cas des réactions simples :

- détermination issue de l'équation de vitesse,
- détermination issue de l'équation intégrée reliant le degré d'évolution au temps,

peuvent être étendues aux réactions les plus complexes, à condition de prendre les mêmes 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.

REFERENCES

-
- [1] A. PERCHE et J.P. SAWERYSYN, B.U.P., 644, 895, 1982.
- [2] S. ARRHÉNIUS, *Z. Phys. Chem.* 4, 226, 1889.
- [3] S. ANTONIK, B.U.P., 1985, sous presse.
- [4] F. E. MALLARD et F. LE CHATELIER, C.R. Acad. Sci. Paris, 1880, 91, 825.
- [5] J. LEMAHIEU et S. ANTONIK, *Bull. Soc. Chim.*, 1978, I-71.
- [6] J. SIMON et J.E. GERMAIN, *Chimie Générale*, J.B. Baillièrre et fils, Paris, 1958, p. 308.
- [7] M. BODENSTEIN et S.C. LIND, *J. Phys. Chem.*, 57, 168, 1907.
- [8] J.A. CHRISTIANSEN, *Königl. Danske Videnskab. Selskab. Math. Phys. Medd.*, 1, 14, 1919.
- [9] K. F. MERZFELD, *Ann. d. Phy.*, 59, 635, 1919.
- [10] M. POLANYI, *Z. Elektrochem.*, 26, 50, 1920.
- [11] JUNG, *Z. Phys. Chem.*, 3 B, 83, 1929.
- [12] JOST et JUNG, *Z. Phys. Chem.*, 3 B, 95, 1929.
- [13] S.D. COOLEY et R.C. ANDERSON, *Indust. Ingng. Chem.*, 44, 1402, 1952.
- [14] ANTONIK, *Bull. Soc. Chim.*, 1983, I-117.
- [15] R.N. PEASE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1839.
- [16] NGUYEN VAN HAI, S. ANTONIK, L.-R. SOCHET et M. LUCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, 6, 2150.
-