

QuinteSciences

Cinétique et dynamique des réactions chimiques

Mehran Mostafavi

Cinétique et dynamique des réactions chimiques

Mehran Mostafavi

L'auteur remercie le Labex PALM pour son soutien à l'édition de ce livre



Imprimé en France
ISBN : 978-2-7598-1296-7

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2015

Sommaire

Avant-propos	11
Remerciements	17
Chapitre 1 • Réactions, temps, et température en cinétique homogène ..	19
1.1 Introduction	20
1.2 Réactions élémentaires et réactions globales	20
1.2.1 Molécularité	21
1.3 Vitesse des réactions.....	22
1.3.1 Temps et vitesse d'une réaction.....	22
1.3.1.1 <i>Remarque sur le temps</i>	22
1.3.1.2 <i>Définition de la vitesse de manière générale</i>	23
1.4 Avancement et degré d'avancement de la réaction.....	25
1.4.1 Degré d'avancement de la réaction	25
1.5 Facteurs influençant la vitesse d'une réaction	25
1.6 Ordre d'une réaction	26
1.6.1 Condition nécessaire d'une réaction élémentaire	26
1.6.2 Ordre simple mais différent de la stœchiométrie	28
1.6.3 Ordre non entier	29

1.7	Loi cinétique des vitesses.....	30
1.7.1	Réaction de premier ordre.....	30
1.7.2	Réaction d'ordre 2.....	33
1.7.3	Ordre dans le temps et ordre initial.....	35
1.7.3.1	Ordre dans le temps.....	35
1.7.3.2	Ordre initial.....	35
1.7.3.3	Détermination de l'ordre d'une réaction.....	35
1.8	Influence de la température sur la vitesse de réaction.....	36
1.8.1	Équation d'Arrhenius.....	36
1.8.1.1	Cas d'une réaction élémentaire.....	37
1.8.1.2	Influence de la température.....	39
1.8.1.3	Cas d'une réaction globale.....	41
1.8.2	Au-delà de la loi d'Arrhenius.....	43
1.9	Exercices.....	44
1.10	Références.....	48
Chapitre 2 • Cinétique des réactions multi-étapes.....		49
2.1	Introduction.....	50
2.2	Expression de la vitesse d'évolution d'un composé qui intervient dans plusieurs réactions.....	51
2.3	Réactions consécutives.....	51
2.3.1	Hypothèse de l'état quasi-stationnaire (HEQS).....	56
2.4	Réactions compétitives.....	57
2.5	Réactions parallèles.....	58
2.6	Cinétique des équilibres.....	58
2.6.1	Définition cinétique de l'équilibre.....	59
2.6.2	Atteinte de l'équilibre.....	59
2.6.3	Déplacement d'un équilibre.....	60
2.6.3.1	Équilibre rapide, réaction lente.....	60
2.6.3.2	Équilibre lent, réaction rapide.....	61
2.7	Réactions en chaîne.....	62
2.7.1	Différentes étapes d'une réaction en chaîne.....	63
2.7.2	Cinétique d'une réaction en chaîne droite : thermolyse de l'éthanal.....	64
2.7.2.1	Vitesse de disparition du réactif.....	66
2.7.2.2	Vitesse d'apparition des produits.....	66
2.7.3	Maillon de la chaîne ou cycle d'amplification.....	67
2.7.4	Longueurs de chaîne.....	67
2.7.5	Polymérisation.....	67
2.7.6	Polymérisation radicalaires en chaînes.....	69
2.7.6.1	Longueur de chaîne cinétique du polymère.....	71
2.7.7	Réaction en chaîne ramifiée.....	72
2.7.7.1	Mécanisme des réactions en chaîne ramifiée.....	73
2.7.7.2	Prototype de mécanisme.....	73
2.8	Exercices.....	75
2.9	Références.....	80

Chapitre 3 • Méthodes et techniques expérimentales en cinétique et dynamique chimique.....	81
3.1 Introduction	82
3.2 Méthodes et techniques en régime stationnaire	83
3.2.1 Mélange de réactifs dans un réacteur.....	83
3.2.2 Réactions déclenchées par une source d'énergie stationnaire	84
3.2.3 Faisceaux moléculaires en phase gazeuse.....	85
3.3 Mélange rapide des réactifs (Flux stoppé ou Stopped flow)	87
3.4 Méthodes de relaxation.....	88
3.5 Méthodes et techniques impulsionnelles résolues en temps	89
3.5.1 Principe	89
3.5.2 Photolyse éclair et laser	90
3.5.3 Radiolyse impulsionnelle.....	93
3.5.4 Sources impulsionnelles de rayonnement ionisant	94
3.5.4.1 Accélérateur de particules	94
3.5.4.2 Accélérateur de Van de Graaff.....	94
3.5.4.3 Accélérateur d'électron « Febetron ».....	95
3.5.4.4 Accélérateur linéaire.....	95
3.5.4.5 Accélérateur linéaire déclenché par un laser pulsé	96
3.5.4.6 Rayonnement synchrotron	96
3.5.4.7 Laser de très forte puissance	97
3.6 Techniques impulsionnelles d'observation résolues dans le temps.....	97
3.6.1 Techniques à impulsion unique	97
3.6.2 Techniques à impulsions répétitives.....	97
3.7 Absorption et émission transitoire.....	99
3.7.1 Principe	99
3.7.2 Mesure de l'absorption optique ou de l'émission optique sur des échelles de temps supérieurs à la nanoseconde	99
3.7.3 Mesure de l'absorption transitoire subnanoseconde par la technique pompe-sonde	101
3.7.4 Émission transitoire	104
3.7.4.1 Mesure par comptage photon unique	104
3.7.4.2 Conversion de fréquence : up-conversion ou down conversion	105
3.7.5 Mesure de l'absorption ou de l'émission transitoire par caméra à balayage de fente (streak camera).....	107
3.8 Autres méthodes de détection rapide.....	109
3.8.1 Résonance paramagnétique électronique.....	109
3.8.2 Résonance magnétique nucléaire	110
3.8.3 Conductimétrie.....	110
3.8.4 Méthodes électrochimiques	111
3.9 Exercice	113
3.10 Références	114
Chapitre 4 • Théorie des collisions en phase gazeuse	115
4.1 Introduction	116
4.2 Modèle des collisions entre sphères dures.....	116
4.2.1 Cadre général du modèle des collisions	116

4.2.2	Calcul de la fréquence des collisions bimoléculaires	117
4.2.3	Fréquence des collisions d'énergie suffisante	120
4.2.4	Expression de la constante de vitesse	121
4.2.5	Critique du modèle des collisions entre des sphères dures	122
4.3	Section efficace et paramètre d'impact	124
4.4	Définition de la constante cinétique bimoléculaire.....	126
4.5	Équations du mouvement d'un système à deux particules en collision ...	127
4.6	Potentiel d'interaction et calcul de la section efficace de réaction	129
4.7	Potentiels modèles	131
4.7.1	Potentiel de sphères rigides	132
4.7.2	Potentiel dipôle-dipôle.....	133
4.7.3	Seuil d'énergie en fonction de l'orientation des molécules.....	134
4.8	Au-delà des cas simples	135
4.9	Exercices.....	136
Chapitre 5 • Théorie de l'état de transition.....		139
5.1	Introduction	140
5.2	Surfaces de potentiel.....	140
5.3	Approche thermodynamique	143
5.3.1	Constante de vitesse.....	144
5.3.2	Application de la théorie de l'état de transition : cas de la réaction entre OH^\bullet et CH_4	146
5.3.3	Thermodynamique du complexe activé.....	149
5.4	Lien entre les théories des collisions et du complexe activé.....	151
5.5	Conclusion	152
5.6	Exercices.....	153
Chapitre 6 • Réactions unimoléculaires en phase gazeuse.....		157
6.1	Introduction	158
6.2	Modèle de Lindemann.....	159
6.3	Modification du modèle de Lindemann.....	162
6.4	Théorie R.R.K. (Rice, Ramsperger, Kessel)	167
6.5	Vers la théorie R.R.K.M. (Rice, Ramsperger, Kessel, Marcus)	170
6.6	Exercices.....	173
Chapitre 7 • Diffusion et réaction élémentaire en solution.....		175
7.1	Introduction	176
7.2	Diffusion en solution.....	178
7.2.1	Équation de diffusion de Smoluchowski	178
7.2.2	Parcours probabiliste et diffusion.....	181
7.2.3	Diffusion d'une particule en présence d'un potentiel extérieur	183
7.2.4	Diffusion et distance.....	185
7.3	Diffusion et réaction chimique	187

7.4	Détermination de la constante de vitesse entre deux espèces neutres ou chargées.....	189
7.4.1	Solution stationnaire.....	190
7.4.2	Constante de vitesse limitée par la diffusion entre deux espèces neutres. Solution stationnaire.....	192
7.4.3	Constante de vitesse limitée par diffusion entre deux espèces chargées. Solution stationnaire.....	194
7.4.4	Constante de vitesse limitée par diffusion entre deux espèces neutres. Solution générale.....	195
7.5	Critique du modèle de Smoluchowski : l'étape d'activation	203
7.5.1	Critique du modèle	203
7.5.2	Détermination de la constante de vitesse, méthode de Collin-Kimball	204
7.6	Réactions limitées par l'activation $k_{\text{act}} < k_{\text{diff}}$	207
7.6.1	Estimation approximative de la concentration de la paire de rencontre ...	208
7.6.2	Estimation de la constante de vitesse par l'approche thermodynamique..	209
7.6.3	Effet de la constante diélectrique du solvant.....	210
7.6.4	Effet de la force ionique	211
7.7	Influence de la force ionique pour les réactions de macromolécules chargées.....	214
7.7.1	Idées de base	214
7.7.2	Formalisme de Wherland et Gray.....	214
7.7.3	Formalisme de Van Leeuwen	215
7.8	Exercices.....	216

Chapitre 8 • Initiation à la cinétique des processus photophysiques et photochimiques.....

8.1	Introduction	220
8.2	Lois élémentaires et principes de la photochimie.....	220
8.2.1	Lois historiques	220
8.2.2	Lois et principe gouvernant les processus photo-induits	222
8.2.2.1	Loi de Beer-Lambert	222
8.2.2.2	Conservation du spin	222
8.2.2.3	Principe de Franck-Condon	222
8.3	Processus photophysiques	224
8.3.1	Transitions radiatives et non radiatives.....	224
8.3.1.1	Absorption d'un photon	224
8.3.1.2	Émission de lumière (désexcitations radiatives).....	224
8.3.1.3	Transition non-radiative	226
8.3.2	Rendements quantiques.....	229
8.3.3	Transfert d'énergie intermoléculaire	230
8.4	Processus photochimiques	233
8.4.1	Réactions photo-assistées.....	233
8.4.2	Réactions de photoconversion.....	233
8.4.3	Réactions photo sensibilisées	235
8.4.4	Initiation de réaction en chaîne	235
8.4.5	Réactions de transfert d'électron photo-induit	236

8.4.6	Formation de l'image latente en photographie argentique	236
8.4.7	Photocatalyse	238
8.5	Exercices.....	240

Chapitre 9 • Initiation aux processus induits par les rayonnements

	ionisants	247
9.1	Introduction	248
9.2	Sources de rayonnements ionisants	249
9.2.1	Sources continues	250
9.2.2	Sources pulsées	251
9.3	Photons ionisants et niveaux d'énergie mis en jeu	252
9.3.1	Niveaux énergétiques mis en jeu lors de l'interaction	253
9.4	Phénomènes primaires induits par un rayonnement ionisant dans la matière.....	254
9.5	Étapes de la radiolyse des liquides.....	255
9.5.1	Étapes pré-diffusionnelles (temps inférieur à 10^{-12} s) de la radiolyse d'un liquide.....	255
9.5.1.1	Sort du cation RH^{*+}	256
9.5.1.2	Sort de l'électron.....	257
9.6	Structure et réactivité de l'électron solvaté.....	257
9.7	Étape des réactions non homogènes ($t \leq 10^{-7}$ s)	260
9.8	Étape des réactions homogènes ($t > 10^{-7}$ s). Influence d'un soluté.....	262
9.9	Radiolyse de l'eau liquide.....	263
9.10	Dosimétrie de Fricke	268
9.10.1	Principe	269
9.10.2	Mesure du débit de dose d'une source de ^{60}Co	271
9.11	Exercices.....	274
9.12	References.....	277

Chapitre 10 • Transfert d'électron en solution homogène :

	bases théoriques et vérification expérimentale	279
10.1	Introduction	280
10.1.1	Premières observations.....	280
10.2	Théorie classique de Marcus	281
10.2.1	Calcul de la constante de vitesse des différentes étapes par Marcus.....	283
10.3	Surfaces de potentiel.....	287
10.4	Adiabaticité de la réaction	289
10.5	Traitement semi-quantique pour des réactions non-adiabatiques	291
10.6	Vérification expérimentale de la région inverse	294
10.7	Exercices.....	301
10.8	Références	302

Chapitre 11 • Catalyse des réactions chimiques	303
11.1 Introduction.....	304
11.2 Thermodynamique et la catalyse.....	305
11.2.1 Thermodynamique de la réaction catalysée.....	305
11.2.2 Propriété thermodynamique du catalyseur.....	306
11.3 Différents types de catalyse.....	308
11.3.1 Catalyse homogène.....	308
11.3.1.1 Catalyse en phase gazeuse.....	308
11.3.1.2 Catalyse en solution acide/base.....	310
11.3.2 Catalyse enzymatique.....	314
11.3.3 Catalyse hétérogène.....	317
11.3.3.1 Adsorption d'un gaz sur une surface solide.....	318
11.3.3.2 Équations de vitesse en catalyse hétérogène.....	319
11.4 Autocatalyse.....	325
11.5 Applications des catalyseurs.....	326
11.6 Exercices.....	327
11.7 Références.....	330
Annexe A. Bibliographie	331
Annexe B. Équations différentielles ordinaires pour la cinétique	335
Annexe C. Constantes et unités	339
Annexe D. Diffusion d'une particule libre traitée par la méthode stochastique	343
Annexe E. Corrections succinctes des exercices	349

Vj k'ŕ ci g'kpvqpcm{ 'igh'dnc pm

Avant-propos

La matière évolue avec le temps et change de nature, et la Chimie est la science de la transformation de la matière et l'art d'effectuer des synthèses de plus en plus complexes de manière contrôlée. Le but de la Chimie est de connaître quels sont les mécanismes et à quelle vitesse la matière se transforme, pourquoi et comment les molécules réagissent entre elles et échangent des atomes pour créer de nouveaux édifices. L'objet de la cinétique et de la dynamique chimique qui font partie de la chimie physique est donc l'étude en fonction du temps de la transformation des molécules et de manière générale des systèmes chimiques. Que ce soit les organismes vivants, l'atmosphère des planètes, les systèmes complexes ou les molécules isolées dans l'univers, tout se transforme et ces transformations peuvent durer de quelques femtosecondes (10^{-15} s) à quelques millions d'années. Le temps est donc au centre des études cinétiques et dynamiques.

Le temps reste une conception physique ou philosophique subtile, mais en cinétique on l'aborde comme la quatrième dimension après les trois autres définissant l'espace. Le temps est donc traité sous un aspect plutôt primitif. En effet, en cinétique chimique, le temps est linéaire et toujours positif, avec un commencement de la réaction arbitrairement fixé par l'expérimentateur, qu'on appelle le temps zéro, et une étendue souvent limitée par la durée de l'observation. De l'observation de la transformation chimique en fonction du temps, on essaye de déduire le

film des changements moléculaires des composés chimiques qui aboutissent aux produits de la réaction.

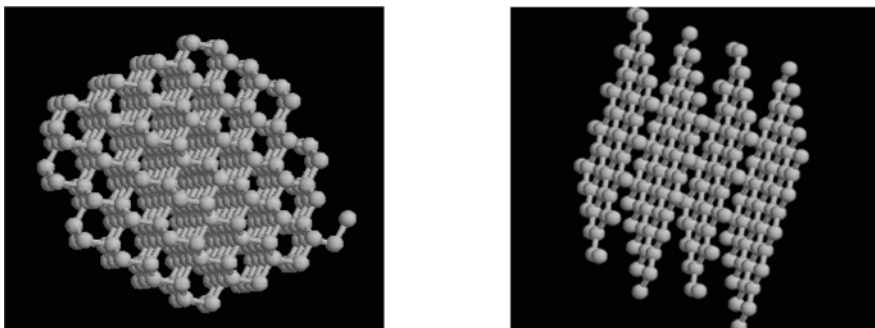


Figure 1 *À gauche : le diamant où chaque atome est fermement lié à 4 voisins proches. À droite : le graphite où des atomes de carbone forment des grilles à mailles hexagonales. Les deux structures sont constituées des mêmes atomes de carbone mais n'ont ni la même stabilité ni les mêmes propriétés.*

La thermodynamique « statique » traite les systèmes chimiques à l'équilibre, c'est-à-dire dans un état où les propriétés ne changent pas en fonction du temps. On connaît l'énergie de l'état final et l'énergie de l'état initial du système mais on ne peut pas prévoir la manière dont la transformation a lieu de l'état initial vers l'état final. Par exemple, on sait bien que le graphite (matériau opaque très mou et conducteur) est plus stable que le diamant (matériau transparent très dur et isolant) et que celui-ci peut se transformer en graphite parce qu'énergétiquement le graphite se trouve dans un niveau d'énergie plus bas. Lors de la transformation du diamant en graphite, de l'énergie est produite (Figure 1). Mais cette transformation est extrêmement lente et se réalise sur des âges géologiques.

La thermodynamique n'apporte pas de réponse sur le pourquoi de cette durée. En fait la thermodynamique s'occupe d'une « photo » avant et après la transformation, alors que la cinétique se propose en montrant le film ! Il n'est pas surprenant que la thermodynamique ait pu dès le 19^e siècle établir trois principes de base expliquant parfaitement le sens de l'évolution des systèmes et les échanges d'énergie lors des transformations. En revanche, la cinétique est une branche plus jeune de la Chimie Physique. En effet, pour comprendre l'évolution dans le temps des systèmes chimiques, nous avons besoin de connaître leur structure microscopique et la distribution de l'énergie entre les atomes et les molécules mises en jeu. La connaissance de la structure des molécules date de moins d'un siècle, lorsqu'avec l'avènement de la physique quantique une nouvelle vision s'est rapidement développée. La nature des liaisons, les orbitales moléculaires, les degrés de vibration et de rotation et les niveaux d'énergie des molécules ne sont connus que depuis la moitié du siècle dernier. Pour les molécules de plus en plus complexes, ce vaste domaine est un champ d'investigation toujours ouvert.

Les grandes avancées des théories en cinétique chimique, après les premières théories des réactions en solution de Smoluchowski et de Stokes-Einstein-Debye, et celle

de Lewis sur les collisions entre les sphères dures pour les réactions en phase gazeuse, la théorie des réactions unimoléculaires (théories RRR et RRKM), la théorie de l'état de transition d'Eyring, et la théorie de la cinétique du transfert d'électron en solution de Marcus, ont été élaborées peu après la seconde guerre mondiale. Sur les cinquante dernières années deux sauts technologiques importants ont marqué des avancées en cinétique et dynamique des réactions chimiques : d'une part le développement des techniques de plus en plus sophistiquées comme la réalisation de multiples techniques spectroscopiques résolues dans le temps, utilisant des techniques d'impulsions de plus en plus courtes et de résolutions spectrales et même spatiales variées (Figure 2). Ces techniques ont permis de suivre directement les réactions chimiques en fonction du temps. Le prix Nobel a été attribué en 1967 à George Porter pour la mise en place de la technique de la photolyse éclair et en 1999 ce prix a été attribué à Ahmed Zewail pour ses études des états de transition d'une réaction chimique à l'aide de la spectroscopie optique à l'échelle de la femtoseconde.

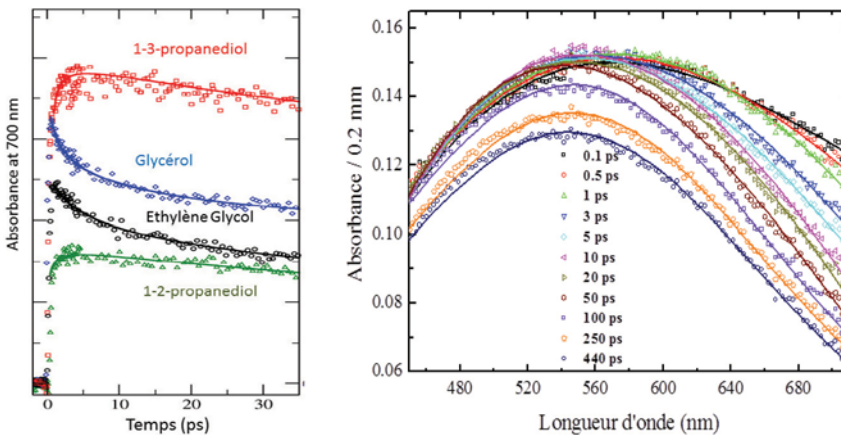


Figure 2 À gauche : Cinétique de la solvation des électrons en excès, observés à 700 nm dans quatre solvants différents. Le spectre d'absorption d'un électron excédentaire en solution évolue en fonction des temps lors de sa solvation. La dynamique de la solvation étudiée dans quatre solvants différents dépend fortement de la structure des molécules du solvant. À droite : Spectre d'absorption transitoire montrant le processus de la solvation de l'électron dans le glycérol. Dans ce solvant la solvation est complète très rapidement en moins de 5 picosecondes. La forme du spectre d'absorption de l'électron solvaté ne change plus une fois la solvation terminée, et seule son intensité baisse à cause des réactions qu'il subit [1].

D'autre part, l'explosion de la puissance des ordinateurs a facilité la modélisation et la simulation des mécanismes intimes des réactions chimiques (Figure 3).

Comme dans d'autres branches de la science, les études expérimentales et les études théoriques en cinétique et dynamique chimiques sont complémentaires, soit que les résultats expérimentaux seront utilisés pour valider ou invalider une théorie,

soit que les théories permettront de prévoir les résultats. Il arrive cependant que les résultats expérimentaux soient mal exploités par la théorie ou qu'au contraire ils présentent des artefacts et dans ces cas les calculs théoriques permettent de les détecter. Il est donc très important de réaliser les expériences dans des conditions bien maîtrisées et reproductibles afin de pouvoir conclure sur les données souvent difficiles à obtenir. Finalement, la combinaison des résultats expérimentaux et des études théoriques a créé une synergie pour le décryptage des mécanismes réactionnels qui a été très fructueuse ces dernières décennies.

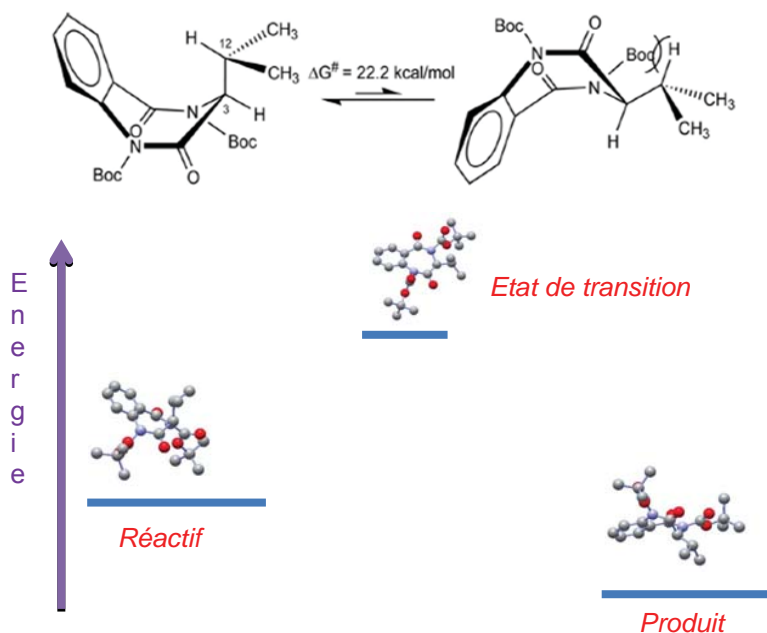


Figure 3 *Changement de conformation cis-trans d'une molécule en passant par un état de transition identifié par des calculs théoriques [2].*

Les études sur la transformation en fonction du temps ne peuvent se limiter à son aspect macroscopique, mais il est important de bien se focaliser sur l'aspect microscopique en examinant l'évolution des atomes et des molécules. Dans ce dernier cas, on parle souvent de la dynamique réactionnelle. L'objectif est de connaître le chemin qui mène aux produits à partir des réactifs et de comprendre comment l'énergie est distribuée tout au long de ce chemin. Établir le chemin réactionnel signifie d'identifier les différents états de transition et les intermédiaires réactionnels qui sont très fugaces. L'un des objectifs de la compréhension de la dynamique des réactions est de pouvoir les orienter dans un sens déterminé afin de les guider vers les produits voulus. Pour cela, il est nécessaire de comprendre comment les différents paramètres, tels que la température, la quantité de matière, l'énergie interne des molécules, la géométrie des réacteurs, etc., peuvent influencer la vitesse des

différentes réactions possibles, qui sont mises en jeu lors d'un processus chimique et qui sont mêmes parfois en compétition.

En fait, les réactions chimiques sont souvent le résultat de toute une série de réactions élémentaires. Découvrir le mécanisme d'une réaction, c'est identifier chacune de ces étapes. Ainsi l'étude cinétique peut répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les différentes étapes dans un processus chimique complexe ?
- Pourquoi certaines réactions sont-elles lentes et d'autres rapides ?
- Comment l'énergie est-elle distribuée entre les différents degrés de liberté lors de la réaction ?
- Comment la température influe-t-elle sur la vitesse d'une réaction ?
- Quel est le rôle d'un catalyseur ? De quoi dépend son efficacité ?
- Comment peut-on orienter une réaction chimique dans un sens plutôt qu'un autre ?

Dans ce livre, nous présentons tout d'abord le formalisme utilisé en cinétique, en donnant l'expression de la vitesse des réactions. Nous insistons sur un point essentiel, c'est-à-dire la confusion existant souvent entre les réactions élémentaires et les réactions globales. La cinétique des réactions multiples et des réactions en chaîne est décrite au deuxième chapitre. Dans un troisième chapitre sont présentées, les méthodes expérimentales les plus utilisées dans les études cinétiques, en particulier les différentes techniques optiques résolues en temps. Au quatrième chapitre, la toute première théorie cinétique pour les réactions en phase gazeuse est discutée, théorie donnant accès à la section efficace des réactions en tenant compte des interactions entre les atomes mis en jeu. La théorie du complexe activé, ou théorie de l'état de transition, est présentée au cinquième chapitre. Ensuite est abordée l'étude des réactions unimoléculaires, qui ne mettant en jeu qu'un seul réactif mais dont le déroulement comporte en fait un certain nombre de réactions et d'états de transition intermédiaires. L'expression de la constante de vitesse des réactions en solution est développée au septième chapitre en faisant appel à des concepts spécifiques, comme l'effet de cage du solvant. Les réactions induites par les rayonnements non ionisants (IR, visible et proche UV) et ionisants (UV lointain, X, gamma et les particules accélérées) et la théorie du transfert d'électron en solution sont abordées au huitième, neuvième et dixième chapitres. Finalement, la catalyse des réactions chimiques et biologiques est traitée dans le dernier chapitre. À la fin de chaque chapitre, le lecteur trouvera des exercices dont les corrections figurent à la fin du livre.

L'ambition de ce livre est donc de rassembler dans un seul ouvrage les derniers développements des aspects théoriques et expérimentaux de la dynamique et cinétique des réactions chimiques. Il est destiné en particulier aux étudiants de la dernière année de la Licence, et de Master et aux élèves-ingénieurs en chimie et chimie physique ainsi qu'aux chercheurs débutants.

Mehran Mostafavi,

Janvier 2015

Références

1. Figure issue des travaux de thèse de Julien Bonin réalisée à l'Université Paris-Sud :
Bonin J., Lampre I., Pernot P., Mostafavi M.J., *Phys. Chem. A* **112** : 1880–6 (2008)
2. Calcul effectué par Pierre Archirel issu de l'article : Farran D., Archirel P., Toupet L., Martinez J., Dewynter G., *Eur. J. Org. Chem.* **2011** : 2043–7 (2011)

Remerciements

Un certain nombre de livres ont été écrits sur la cinétique et dynamique des réactions chimiques. Les références d'une partie d'entre eux se trouvent à la fin de cet ouvrage. Le présent livre n'est donc pas « né du vide » ! Il s'est en partie inspiré des livres qui sont en majorité en langue anglaise. Néanmoins, l'enjeu a été d'essayer de présenter les derniers développements dans le domaine en bénéficiant d'un environnement de recherche dans le domaine de la cinétique et dynamique des réactions chimiques au Laboratoire de Chimie Physique à Orsay dont je dirige depuis 9 ans. L'activité de recherche au sein du Laboratoire, a été un élément déterminant pour la réalisation de ce livre. On trouve dans les différents chapitres des résultats des recherches menées récemment au sein de ce laboratoire, des résultats qui ont été obtenus avec des collègues, des équipes techniques et des étudiants. Qu'ils soient tous remerciés. Mais le présent livre est tout d'abord le fruit de l'enseignement de la cinétique chimique au niveau de la Licence et du Master de Chimie de l'Université de Paris-Sud ainsi que de l'enseignement de la cinétique et dynamique des réactions chimiques tout d'abord au Magistère de Chimie à l'École Normale Supérieure de Paris (ENS, Ulm) et ensuite au Magistère de Physico-Chimie Moléculaire co-habilitée par l'Université Paris-Sud et l'École Normale Supérieure de Cachan. L'interaction avec les étudiants tout au long de ces vingt dernières années m'a permis d'améliorer le contenu de ce livre, qui tout au départ était une bien plus courte version polycopiée de quelques dizaines de pages.

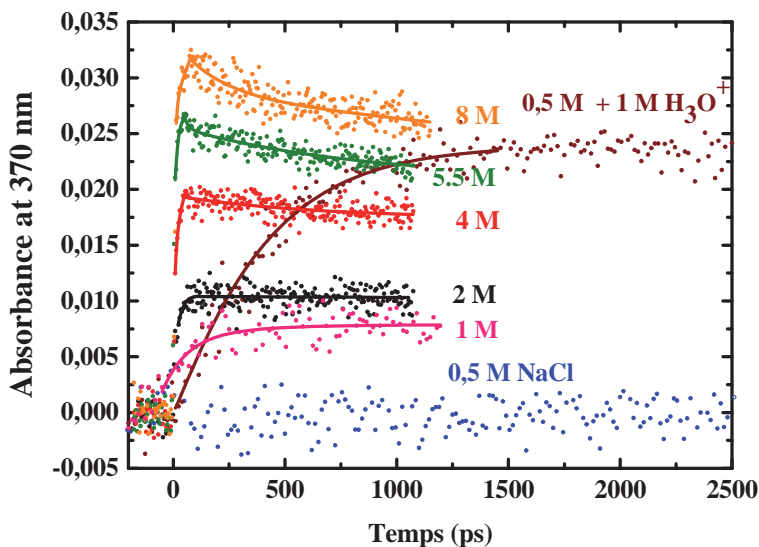
Je souhaite citer le nom des collègues qui ont partagé leurs connaissances et qui m'ont appris tout au long de ces vingt dernières années divers aspects de cette sous-discipline. Je remercie vivement Dr Pierre Archirel, Pr Jacques Delaire, Pr Marie-Odile Delcourt, Dr Vincent Dewaele, Dr Thomas Gustavsson, Pr Chantal Houée-Levin, Pr Isabelle Lampre, Dr Jean-Louis Marignier, Pr Emmanuel Maisonhaute, Dr Shigeo Murata et Dr Pascal Pernot qui m'ont éclairé sur certains points reliés à leur spécialité. Une pensée particulière à Mme Rose Marx, ancien Professeur de l'Université Paris-Sud, décédée récemment, qui était spécialiste des réactions en phase gazeuse et avec qui j'ai travaillé durant sept ans.

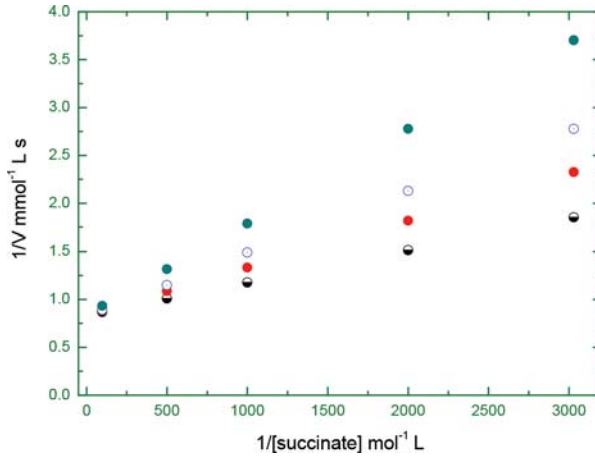
Mes remerciements vont en particulier à Jacqueline Belloni, directrice de recherche émérite au CNRS, qui m'a fait le grand plaisir de lire entièrement le livre avec patience. Ses remarques, conseils et suggestions ont été très pertinents, et ont permis d'améliorer le contenu de ce livre. Je lui en suis très reconnaissant.

Finalement, je souhaite remercier deux de mes étudiants en thèse, Julien Bonin (actuellement Maître de Conférences à Paris 7), Abdel-Karim El-Omar (post-doctorant au CEA), qui ont aussi aidé à l'élaboration de certaines figures de ce document.

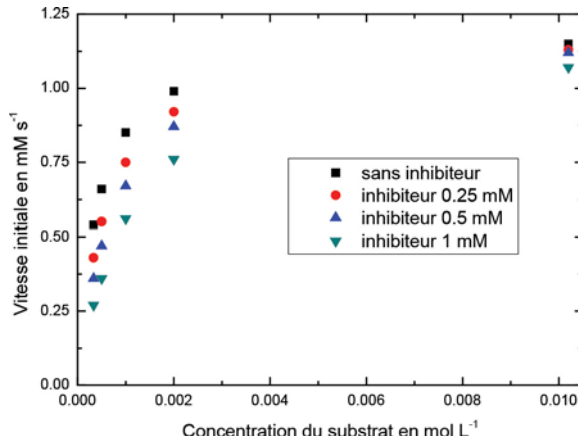
Mehran Mostafavi
Janvier 2015 à Orsay

Réactions, temps, et température en cinétique homogène



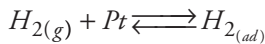
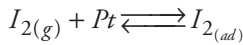
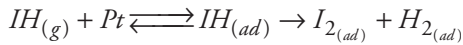


Deux présentations sont possibles pour les résultats expérimentaux.



Plus la concentration de l'inhibiteur augmente, moins le catalyseur est efficace.

III. Catalyse hétérogène



$$K_{IH} = \frac{\theta_{IH}}{P_{IH}(1 - \theta_{IH} - \theta_{I_2} - \theta_{H_2})}$$

$$K_{I_2} = \frac{\theta_{I_2}}{P_{I_2}(1 - \theta_{IH} - \theta_{I_2} - \theta_{H_2})}$$

$$K_{H_2} = \frac{\theta_{H_2}}{P_{IH}(1 - \theta_{IH} - \theta_{I_2} - \theta_{H_2})}$$

$$\theta_{I_2} = \frac{K_{I_2} P_{I_2} \theta_{IH}}{K_{I_2} P_{IH}}$$

$$\theta_{H_2} = \frac{K_{H_2} P_{H_2} \theta_{H_2}}{K_{IH} P_{IH}}$$

$$K_{IH} = \frac{\theta_{IH}}{P_{IH} \left(1 - \frac{P_{I_2} K_{I_2}}{P_{IH} K_{IH}} \theta_{IH} - \frac{P_{H_2} K_{H_2}}{P_{IH} K_{IH}} \theta_{IH} \right)}$$

$$\theta_{IH} = \frac{P_{IH} K_{IH}}{(1 + P_{IH} K_{IH} + P_{I_2} K_{I_2} + P_{H_2} K_{H_2})}$$

Si I_2 et H_2 sont faiblement adsorbés, on peut négliger les termes $K_{I_2} P_{I_2}$ et $K_{H_2} P_{H_2}$ devant $1 + K_{IH} P_{IH}$. Donc :

$$\theta_{IH} = \frac{P_{IH} K_{IH}}{(1 + P_{IH} K_{IH})}$$

Aux pressions élevées : $K_{IH} P_{IH} \gg 1$, donc $\theta_{IH} = 1$; $v = k_R \theta_{IH} = k_R$. La réaction est d'ordre zéro. Aux pressions faibles : $\theta_{IH} = K_{IH} P_{IH}$, $v = k_R K_{IH} P_{IH}$. La réaction est d'ordre 1.

$$k_R = 500 \text{ mmHg s}^{-1} ; k_R K_{HI} = 50 \text{ s}^{-1} \quad K_{HI} = 0,1 \text{ mmHg}^{-1}$$

$$v = 250 \text{ P}_{HI} = 10 \text{ mmHg}$$

La réaction d'ordre zéro à haute pression a pour les énergies d'activation : $E_a = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La réaction est d'ordre 1, avec $k_{app} = k_R K_{HI} \Delta H = 80$.