



QuinteSciences

Cinétique et dynamique des réactions chimiques

Mehran Mostafavi

edp sciences

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 Remarque sur le temps	22
1.3.1.2 Définition de la vitesse de manière générale	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 supérieures 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 $k_{act} < k_{diff}$	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.....		219
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.....

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.....

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	Adiabacités 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