

Cinétique chimique générale

Modélisation mécanistique

par **Guy-Marie CÔME**

Professeur à l'Université Henri Poincaré — Nancy I

Directeur de Recherche au Département de Chimie Physique des Réactions, associé au Centre National de la Recherche Scientifique, à l'Institut Polytechnique de Lorraine (ENSIC) et à l'Université Henri-Poincaré — Nancy I

1. Thermodynamique chimique	J 1 110 - 2
1.1 Thermodynamique classique	— 2
1.2 Thermodynamique statistique	— 4
2. Réactions élémentaires	— 5
2.1 Théorie des collisions.....	— 6
2.2 Théorie de l'état de transition.....	— 7
2.3 Réactions élémentaires en phase gazeuse.....	— 9
2.4 Réactions élémentaires en phase liquide.....	— 10
2.5 Réactions élémentaires en catalyse hétérogène.....	— 11
2.6 Corrélations.....	— 14
3. Mécanismes réactionnels	— 17
3.1 Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS).....	— 17
3.2 Réactions en séquence ouverte.....	— 17
3.3 Catalyse homogène par un acide.....	— 18
3.4 Catalyse hétérogène.....	— 18
3.5 Réactions en chaînes droites.....	— 19
3.6 Réactions en chaînes à branchements dégénérés.....	— 19
4. Cinétique informatique	— 20
4.1 Élaboration d'un modèle détaillé de réaction	— 20
4.2 Réduction du modèle	— 21
4.3 Simulation	— 21
4.4 Identification du modèle	— 22
5. Conclusion	— 22
Pour en savoir plus	Doc. J 1 110

Dans le fascicule [J 1 100] a été présentée une approche purement expérimentale de la modélisation cinétique.

La capacité prédictive de cette méthodologie est toutefois réduite et les aptitudes à l'extrapolation et à la transposition sont moins fortes que celles de modèles fondés sur les théories de la cinétique chimique.

Le présent fascicule [J 1 100] décrit l'**approche mécanistique** de la modélisation cinétique.

Après un rappel des principales formules de thermodynamique nécessaires pour aborder la **théorie de l'état de transition**, celle-ci est appliquée aux **réactions élémentaires** qui se déroulent en phase gazeuse et en phase liquide, ainsi qu'aux réactions élémentaires en catalyse hétérogène. Les principales **corrélations** entre grandeurs cinétiques de réactions élémentaires et grandeurs thermodynamiques des réactions ou paramètres structuraux des réactifs sont mentionnées.

Les **méthodes d'obtention d'un mécanisme réactionnel**, c'est-à-dire la façon dont on décompose une réaction globale en un ensemble de réactions élémentaires, sont alors décrites. On explicite ensuite sur des exemples la **technique de calcul**

quasi stationnaire de lois cinétiques à partir de mécanismes réactionnels. C'est par généralisation des lois théoriques ainsi obtenues que les lois cinétiques empiriques proposées dans le fascicule [J 1 100] ont été établies.

Lorsque les connaissances cinétiques expérimentales et théoriques sur les réactions élémentaires sont importantes, ce qui est le cas pour les réactions en phase gazeuse, il devient nécessaire de recourir à l'ordinateur pour créer les modèles réactionnels et pour les simuler. La **cinétique informatique** a ainsi acquis droit de cité dans des domaines aussi variés que la combustion dans les moteurs, la conception ou l'optimisation de procédés industriels, la chimie troposphérique et stratosphérique, la déposition de solides à partir de gaz.

1. Thermodynamique chimique

La thermodynamique chimique a quatre applications principales en cinétique.

■ Elle fournit les expressions des potentiels chimiques et des **constantes d'équilibres**, ce qui permet de calculer la composition à l'équilibre, soit en minimisant l'enthalpie libre totale du mélange réactionnel, soit en appliquant à chaque réaction la loi d'action des masses. On peut ainsi déterminer l'influence des conditions opératoires (température, pression, dilution) sur la composition à l'équilibre, ainsi que les conditions optimales de fonctionnement d'un réacteur où l'on met en œuvre une réaction équilibrée.

■ Elle permet de calculer la **chaleur dégagée ou absorbée par la réaction** et donc d'effectuer le bilan énergétique d'un réacteur.

■ Le calcul de la constante de vitesse k'' d'une réaction élémentaire se déroulant de droite à gauche (sens inverse) peut se faire à l'aide de la relation suivante, qui est une conséquence du **principe de l'équilibre détaillé** :

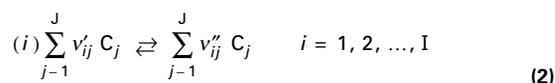
$$k'' = k' / K_c \quad (1)$$

avec k' constante de vitesse de la réaction dans le sens direct, de gauche à droite,

K_c constante d'équilibre en concentrations de cette même réaction.

■ La **théorie du complexe activé**, qui est la théorie centrale de la cinétique, repose sur l'hypothèse d'un quasi-équilibre entre les réactifs et l'état de transition. La vitesse d'une réaction élémentaire s'exprime donc en fonction de la constante de cet équilibre. On peut utiliser pour cette constante les expressions établies à l'aide de la thermodynamique classique ou à l'aide de la mécanique statistique.

Nous présenterons les principales formules thermodynamiques pour le système suivant de réactions :



avec les notations déjà utilisées dans le fascicule [J 1 100] et rappelées dans le tableau de symboles. En particulier, on fera usage des coefficients stœchiométriques généralisés, définis par la relation :

$$v_{ij} = v''_{ij} - v'_{ij}$$

1.1 Thermodynamique classique

1.1.1 Potentiels chimiques

La variable naturelle de la cinétique chimique étant la **concentration** molaire, volumique ou surfacique (notée c_j), nous utiliserons l'expression suivante pour le potentiel chimique du constituant C_j :

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \gamma_j c_j / c_j^\circ \quad (3)$$

avec γ_j **coefficient d'activité** du constituant C_j ,

c_j° concentration standard,

μ_j° **potentiel chimique standard**.

Nous définirons trois états standards [1], [22].

■ Phase gazeuse

La **pression standard** p° , qui valait autrefois 1 atm ($1,01325 \times 10^5$ Pa), est maintenant définie comme étant égale à **1 bar**, soit en unité SI de base :

$$p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$$

La concentration molaire volumique standard d'un gaz parfait est ainsi définie par la relation :

$$c_j^\circ = p^\circ / (RT) \quad (4)$$

Compte tenu de la loi des gaz parfaits :

$$p_j = c_j RT \quad (5)$$

Il vient :

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln (\gamma_j p_j / p^\circ) \quad (6)$$

avec γ_j est en fait le **coefficient de fugacité**.

Le **potentiel chimique standard** μ_j° est défini par la relation :

$$\mu_j^\circ(T) = \lim_{p \rightarrow 0} [\mu_j(T, p, x_1, x_2, \dots) - RT \ln(x_j p / p^\circ)] \quad (7)$$

Lorsque $p \rightarrow 0$, le comportement des gaz se rapproche de l'idéalité et $\gamma_j \rightarrow 1$. En fait, dans la pratique cinétique usuelle, on admettra $\gamma_j \approx 1$.

Principaux symboles et notations

Symbole	Unité(*)	Grandeur
A_i	mol, m, s ([J 1 100])	facteur préexponentiel de la réaction i
b_i	1	exposant de Kooij de la réaction i
C_j		constituant de numéro j
$[C_j]$	{ espèce volumique : mol · m ⁻³ espèce surfacique mol · m ⁻²	concentration molaire du constituant C_j
c_j		
d	m	distance
E_i	J · mol ⁻¹	énergie d'activation de la réaction i
e	$e = 1,602\ 177 \times 10^{-19}$ C	charge élémentaire
G	J ou J · mol ⁻¹	enthalpie libre
H	J ou J · mol ⁻¹	enthalpie
h	$h = 6,626\ 076 \times 10^{-34}$ J · s	constante de Planck
I	1	nombre total de réactions
I	mol · kg ⁻¹	force ionique
J	1	nombre total de constituants
J	kg · m ²	moment d'inertie
K°	1	constante d'équilibre standard
K_C	mol, m ([J 1 100])	constante d'équilibre en concentrations
k_B	$k_B = 1,380\ 658 \times 10^{-23}$ J · K ⁻¹	constante de Boltzmann
k_i	mol, m, s ([J 1 100])	constante de vitesse de la réaction i
M_j	kg · mol ⁻¹	masse molaire du constituant C_j
M	kg · mol ⁻¹	masse molaire réduite de deux espèces après collision
N_A	$N_A = 6,022\ 137 \times 10^{23}$ mol ⁻¹	constante d'Avogadro
p°	$p^\circ = 10^5$ Pa	pression standard
p	Pa	pression
p_j	Pa	pression partielle du constituant C_j
q_j	espèce volumique : m ⁻³ espèce surfacique : m ⁻²	fonction de partition d'une molécule C_j , rapportée à l'unité d'extensité
R	$R = 8,314\ 510$ J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	constante molaire des gaz
R_i	{ réaction volumique : mol · m ³ · s ⁻¹ réaction surfacique : mol · m ⁻² · s ⁻¹	vitesse nette spécifique de production du constituant C_j
r_i		vitesse de la réaction i
S	J · K ⁻¹ ou J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	entropie
s	1	coefficient de collage
T	K	température absolue
V	m ³	volume
x_j	1	fraction molaire du constituant C_j dans un mélange réactionnel
Z		site catalytique
ZZ		sites catalytiques adjacents

(*) 1 signifie que la grandeur est **adimensionnelle** (notation IUPAC très utilisée en chimie physique [22])

Remarque : il est recommandé d'utiliser les unités de base du système SI (m, kg, s, J, Pa, K) **et non leurs multiples et sous-multiples** dans les applications numériques des relations données dans le présent fascicule.

Principaux symboles et notations

Symbole	Unité(*)	Grandeur
z	1	nombre de charges élémentaires
z	1	nombre de sites catalytiques adjacents à un site catalytique donné
γ_j	1	coefficient d'activité de C_j
γ_j	1	coefficient de fugacité de C_j en phase gazeuse
$\Delta_i G^\circ$	J · mol ⁻¹	enthalpie libre standard de la réaction i directe
$\Delta_i H^\circ$	J · mol ⁻¹	enthalpie standard de la réaction i directe
$\Delta_i S^\circ$	J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	entropie standard de la réaction i directe
$\Delta'_{i\ddagger} G^\circ$	J · mol ⁻¹	enthalpies libres standards d'activation des réactions i directe et inverse respectivement
$\Delta''_{i\ddagger} G^\circ$		
$\Delta'_{i\ddagger} H^\circ$	J · mol ⁻¹	enthalpies standards d'activation des réactions i directe et inverse respectivement
$\Delta''_{i\ddagger} H^\circ$		
$\Delta'_{i\ddagger} S^\circ$	J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	entropies standards d'activation des réactions i directe et inverse respectivement
$\Delta''_{i\ddagger} S^\circ$		
$\Delta_{\ddagger} V^\circ$	m ³ · mol ⁻¹	volume standard d'activation
ϵ_0	$\epsilon_0 = 8,854\ 188 \times 10^{-12}$ C ² · J ⁻¹ · m ⁻¹	permittivité du vide
ϵ_r	1	permittivité relative (ou constante diélectrique)
θ	1	taux de recouvrement
θ	K	température isocinétique
μ_j	J · mol ⁻¹	potentiel chimique de C_j
ν	s ⁻¹	fréquence de vibration
ν^\ddagger	s ⁻¹	fréquence de décomposition de l'état de transition en produits de réaction
ν_{ij}	1	coefficient stœchiométrique généralisé du constituant C_j de la réaction i directe
ν'_{ij}	1	coefficient stœchiométrique du réactif C_j de la réaction i directe
ν''_{ij}	1	coefficient stœchiométrique du produit C_j de la réaction i directe
σ_{ji}	1	coefficient de sensibilité de l'espèce j par rapport à la réaction i
τ	s	temps de passage

(*) 1 signifie que la grandeur est **adimensionnelle** (notation IUPAC très utilisée en chimie physique [22])

Remarque : il est recommandé d'utiliser les unités de base du système SI (m, kg, s, J, Pa, K) **et non leurs multiples et sous-multiples** dans les applications numériques des relations données dans le présent fascicule.

Liste des Indices

i	nature ou numéro de réaction
id	idéal
j	nature ou numéro de constituant
o	instant initial, entrée du réacteur, sauf indication contraire dans le texte
‡	état de transition ou réaction de formation de l'état de transition

Liste des Exposants

o	état standard
*	substance pure
∞	dilution infinie
'	réaction directe (de gauche à droite)
"	réaction inverse (de droite à gauche)

■ Solvants liquides et solides

Le potentiel chimique standard est défini par la relation :

$$\mu_j^{\circ} = \mu_j^*(T, p^{\circ}) \quad (8)$$

L'exposant * désigne le corps pur.

Le coefficient γ_j étant égal à 1 pour un corps pur, il vient :

$$c_j^{\circ} = c_j^*$$

■ Solutés volumiques et surfaciques

Le potentiel chimique est défini par la relation :

$$\mu_j^{\circ}(T) = \mu_j(T, p^{\circ}, c_1^{\infty}, c_2^{\infty}, \dots) \quad (9)$$

Les **concentrations standards** c_j° sont définies comme des concentrations *infiniment diluées*, correspondant à une molécule par unité d'extensité, soit en unités SI :

— pour un soluté volumique :

$$c_j^{\circ} = \frac{1}{N_A} \text{ en mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (10)$$

— pour un soluté surfacique :

$$c_j^{\circ} = \frac{1}{N_A} \text{ en mol} \cdot \text{m}^{-2} \quad (11)$$

avec $N_A = 6,022137 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, constante d'Avogadro.

Pour les solutions infiniment diluées :

$$\gamma_j \approx 1$$

1.1.2 Équilibre

L'enthalpie libre de la réaction i a pour expression :

$$\Delta_i G = \sum_{j=1}^J v_{ij} \mu_j \quad (12)$$

Compte tenu de la définition (3) des potentiels chimiques, il vient :

$$\Delta_i G = \Delta_i G^{\circ} + RT \ln \prod_j (\gamma_j c_j / c_j^{\circ})^{v_{ij}} \quad (13)$$

$\Delta_i G^{\circ}$ est l'enthalpie libre standard de la réaction i :

$$\Delta_i G^{\circ} = \sum_j v_{ij} \mu_j^{\circ} \quad (14)$$

La constante d'équilibre standard K_i° de la réaction i a pour expression :

$$K_i^{\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta_i G^{\circ}}{RT}\right) \quad (15)$$

Cette constante K_i° est un nombre pur.

En introduisant l'**entropie et l'enthalpie standards** de la réaction i , respectivement $\Delta_i S^{\circ}$ et $\Delta_i H^{\circ}$, on peut décomposer $\Delta_i G^{\circ}$ en deux termes :

$$\Delta_i G^{\circ} = \Delta_i H^{\circ} - T \Delta_i S^{\circ} \quad (16)$$

La constante d'équilibre devient :

$$K_i^{\circ} = \exp\left(\frac{\Delta_i S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta_i H^{\circ}}{RT}\right) \quad (17)$$

Les entropies et enthalpies standards de réaction sont calculées dans le logiciel CHEMKIN [10] à l'aide des formules suivantes :

$$\Delta_i S^{\circ} = \sum_{j=1}^J v_{ij} S_j^{\circ} \quad \text{et} \quad \Delta_i H^{\circ} = \sum_{j=1}^J v_{ij} H_j^{\circ} \quad (18)$$

Les grandeurs S° et H° sont calculées par les formules suivantes [10] élaborées par la NASA :

$$\left. \begin{aligned} \frac{H^{\circ}}{RT} &= a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \\ \frac{S^{\circ}}{R} &= a_1 \ln T + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_7 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Un premier jeu de coefficients couvre la zone de températures de 300 à 1 000 K, et un deuxième jeu va de 1 000 à 5 000 K.

Les coefficients NASA peuvent être obtenus à partir des données thermodynamiques tabulées [3] [9] [30] ou par différentes méthodes d'estimation [28]. Parmi ces dernières, les méthodes de Benson [4] et Yoneda [28] pour les molécules et radicaux libres en phase gazeuse ont été informatisées [23].

Lorsque la réaction i est à l'équilibre, $\Delta_i G = 0$ et l'on obtient la relation suivante :

$$\prod_{j=1}^J (\gamma_j c_j / c_j^{\circ})^{v_{ij}} = K_i^{\circ} \quad (20)$$

1.2 Thermodynamique statistique

1.2.1 Fonctions de partition

Désignons par q_j la fonction de partition d'une molécule C_j rapportée à l'unité d'extensité (volume, aire, longueur). La fonction de partition se factorise en termes associés aux translations, rotations, vibrations et états électroniques :

$$q_j = q_{j\text{tr}} q_{j\text{rot}} q_{j\text{vib}} q_{j\text{el}} \quad (21)$$

Tableau 1 – Fonctions de partition rapportées à l'unité d'extensité

	Nombre de degrés de liberté	q	Ordres de grandeur
Translation	3	$\frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3}$ (22)	10^{30} à 10^{33} m^{-3}
	2	$\frac{2\pi mk_B T}{h^2}$ (23)	10^{20} à 10^{22} m^{-2}
	1	$\frac{(2\pi mk_B T)^{1/2}}{h}$ (24)	10^{10} à 10^{11} m^{-1}
Rotation	3	$\frac{8\pi^2 (8\pi^3 J_1 J_2 J_3)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3}$ (25)	10^2 à 10^3
	2	$\frac{8\pi^2 J k_B T}{\sigma h^2}$ (26)	10 à 10^2
Vibration	1	$\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)\right]^{-1}$ (27)	1 à 10
		$\lim_{\nu \rightarrow 0} q_{\text{vib}} = \frac{k_B T}{h\nu}$ (28)	$0,1$ à 10

Notations :
 m (kg) masse de la molécule
 $k_B = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (constante de Boltzmann)
 $h = 6,626076 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (constante de Planck)
 J ($\text{kg} \cdot \text{m}^2$) moment d'inertie
 J_1, J_2, J_3 moments d'inertie selon les 3 axes principaux d'inertie
 σ coefficient de symétrie
 ν (s^{-1}) fréquence de vibration

Le tableau 1 rassemble les expressions des fonctions de partition établies en mécanique statistique, ainsi que les ordres de grandeur correspondants.

L'expression (28), constamment utilisée dans la théorie du complexe activé, est obtenue par développement limité de la relation (27) au voisinage de $\nu = 0$.

Exemple

Calcul de la fonction de partition de la molécule HBr à 300 K, à partir des données suivantes :

$$\left. \begin{aligned} M_{\text{H}} &= 1,008 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ M_{\text{Br}} &= 79,92 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{(masses molaires)}$$

$$d_{\text{HBr}} = 1,414 \times 10^{-10} \text{ m} \text{ (distance internucléaire)}$$

$$\nu = 7,94 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

On obtient :

$$m = (M_{\text{H}} + M_{\text{Br}}) / N_A = 1,34 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

$$J = 3,31 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$q_{\text{tr}} = 7,10 \times 10^{32} \text{ m}^{-3} \text{ [équation (22)]}$$

$$q_{\text{rot}} = 24,6 \text{ [équation (26) avec } \sigma = 1]$$

$$\frac{h\nu}{k_B T} = 12,7 \text{ d'où } q_{\text{vb}} \approx 1$$

$$q_{\text{el}} \approx 1$$

$$\text{d'où } q = 1,75 \times 10^{34} \text{ m}^{-3}.$$

1.2.2 Équilibre

La thermodynamique statistique fournit la relation suivante pour la constante d'équilibre de la réaction i [1] :

$$K_i^o = \prod_{j=1}^J \left(\frac{q_j}{N_A c_j^o} \right)^{\nu_{ij}} \exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right) \quad (29)$$

E_o est la différence d'énergie entre les produits et les réactifs à l'état standard, au zéro absolu.

La composition à l'équilibre pour des réactions en solutions volumiques ou surfaciques proches de l'idéalité sera calculée à partir des équations :

$$\prod_{j=1}^J c_j^{\nu_{ij}} = \prod_{j=1}^J \left(\frac{q_j}{N_A} \right)^{\nu_{ij}} \exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right) \quad (30)$$

avec $i = 1, 2, \dots, l$

2. Réactions élémentaires

L'article [J 1 100] a donné une définition du concept de réaction élémentaire et assigné quatre objectifs à la théorie et à l'expérience :

- identifier les facteurs cinétiques qui influent sur la vitesse d'une réaction élémentaire ;
- établir la forme mathématique des lois cinétiques ;
- estimer des ordres de grandeur des paramètres qui figurent dans ces lois ;
- fournir des corrélations entre grandeurs cinétiques et grandeurs thermodynamiques ou paramètres structuraux.

Trois approches principales peuvent être envisagées pour atteindre ces objectifs.

■ La **dynamique chimique moléculaire** traite des mouvements intermoléculaires et intramoléculaires qui se produisent lors d'une réaction élémentaire, en prenant en compte les états quantiques des réactifs et des produits.

D'un point de vue expérimental, on produit des espèces réactives dans des états vibrationnels, rotationnels et électroniques bien définis, et l'on mesure les mêmes caractéristiques sur les produits de la réaction.

L'interprétation des résultats est faite sur la base de calculs de dynamique moléculaire, commençant par l'établissement d'une surface d'énergie potentielle, soit par les méthodes de la mécanique classique, soit par celles de la chimie quantique (qui prennent en compte, à la différence des précédentes, des règles de restriction relatives aux trajectoires sur la surface d'énergie potentielle et la possibilité d'un effet tunnel).

La dynamique chimique moléculaire jette un éclairage important sur de nombreux aspects des réactions élémentaires mais, de l'aveu même des prix Nobel 1986 (Herschbach, Lee et Polanyi), n'est pas encore une science pour l'ingénieur.

■ La **théorie des collisions** est utilisée essentiellement pour estimer les constantes de combinaison et de dismutation de deux radicaux libres en phase gazeuse et la fréquence des collisions de molécules gazeuses avec une surface solide, grandeur qui, multipliée par le coefficient de collage s (*sticking coefficient*), fournit la constante de vitesse de ce type de réaction.

Historiquement, la théorie des collisions a été l'une des premières à rendre compte des valeurs numériques et des formes des lois cinétiques.

■ La **théorie de l'état de transition**, dont celle des collisions constitue du reste une approximation, l'a supplantée dans les autres cas. Cette théorie s'applique aux réactions en phase gazeuse ou liquide, à la catalyse hétérogène, aux réactions hétérogènes...

Des **techniques expérimentales lourdes** permettent, pour certains types de réactions, de créer et de détecter l'évolution d'intermédiaires réactionnels fugaces, et de déterminer les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation des réactions élémentaires qui les impliquent. Cela est surtout vrai pour les réactions radicalaires en phase gazeuse, mais des progrès récents ont été obtenus dans d'autres domaines, en catalyse hétérogène notamment.

2.1 Théorie des collisions

2.1.1 Combinaison et dismutation de deux radicaux libres en phase gazeuse

La théorie des collisions permet de calculer la fréquence des collisions de deux espèces en phase gazeuse et, parmi la totalité de celles-ci, les collisions qui ont une énergie supérieure à une énergie donnée E .

Si l'on admet que tous les chocs d'énergie supérieure à E conduisent à réaction, on obtient l'expression suivante de la constante de vitesse, due à Lewis et Trautz [1] [20] :

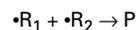
$$k = N_A d^2 (8 \pi RT/M)^{1/2} \exp(-E/RT) \quad (31)$$

d est le diamètre moléculaire moyen des deux espèces notées 1 et 2.

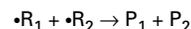
M est leur masse molaire *réduite* :

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

La **combinaison des deux radicaux libres** :



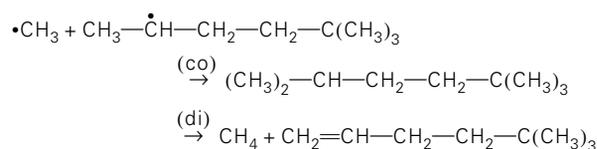
ainsi que **leur dismutation** :



ont une **énergie d'activation pratiquement nulle**, de sorte que $\exp(-E/RT) \approx 1$, donc le calcul de k ne nécessite que la connaissance des diamètres moléculaires, grandeurs qui sont tabulées [4]. Des facteurs correctifs empiriques permettent d'améliorer la précision de la relation (31) [4] [5].

Exemple

Calcul des constantes de vitesse des réactions de combinaison (co) et de dismutation (di), ci-après, à 298 K.



Le diamètre d de collision est calculé par la formule

$$d = 2,8 \times \ell \left(\frac{300}{T} \right)^{0,17}$$

ℓ est la longueur de la liaison formée.

La table A 14 de Benson [4] fournit :

$$\ell = 1,54 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Il vient $d = 4,317 \times 10^{-10} \text{ m}$

La valeur « brute » de k est donnée par l'équation (31) :

$$k = (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1,864 \times 10^{-19} \text{ m}^2) \times 8 \times \pi \times (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K} : 1,32 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1/2}$$

d'où $k = 2,438 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

La constante de combinaison est donnée par la relation :

$$k_{co} = \frac{1}{4} Pk$$

Le facteur 1/4 représente la probabilité d'obtention d'un état singulet stable.

P est un facteur stérique tabulé [5] : $P = 0,50$.

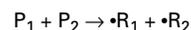
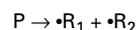
On obtient finalement $k_{co} = 3,0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

La valeur de la constante de dismutation k_{di} se déduit de celle de k_{co} par multiplication par un facteur correctif tabulé, égal à 0,2 [5] :

d'où $k_{di} = 6,1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est en fait pratiquement exclu de déterminer expérimentalement de telles constantes de vitesse.

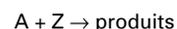
L'application du principe de *l'équilibre détaillé* permet d'en déduire les paramètres cinétiques des processus d'amorçages unimoléculaires et bimoléculaires :



Tous ces calculs ont été informatisés [5].

2.1.2 Réaction de surface

La vitesse de la réaction d'une espèce en phase gazeuse A avec une surface Z :



a pour expression [10] :

$$r = s \left(\frac{RT}{2\pi M_A} \right)^{1/2} \frac{[Z]}{[Z]_0} [A] \quad (32)$$

Dans cette expression, le terme $(RT/2\pi M_A)^{1/2} [A]$, qui est issu de la théorie cinétique des gaz, représente le nombre de chocs de l'espèce A par unité d'aire de surface solide et par unité de temps. Ce terme est multiplié par le rapport $[Z]/[Z]_0$, qui représente la fraction de la surface occupée par des sites libres.

Le **coefficient de collage** s représente la proportion de chocs efficaces : sa valeur doit donc être comprise entre 0 et 1. On l'exprime généralement sous forme d'une relation d'Arrhenius-Kooij :

$$s = aT^b \exp(-c/RT) \quad (33)$$

avec c énergie d'activation.

L'expression de s doit être un peu modifiée lorsque le coefficient de collage devient proche de 1, car la distribution des vitesses des molécules dans la phase gazeuse ne reste plus strictement maxwellienne [1] et [10].

On trouve dans la littérature des valeurs des coefficients de collage [15].

2.2 Théorie de l'état de transition

Le diagramme de Jencks-More O'Ferral (figure 1) décrit l'évolution des liaisons BC et AB, caractérisées par deux variables x et y comprises entre 0 et 1, au cours de la réaction :

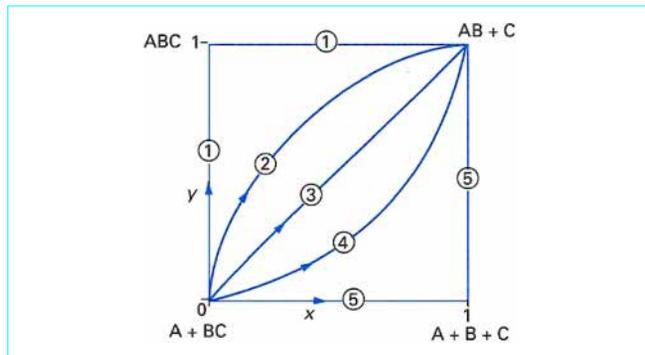
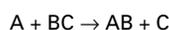


Figure 1 – Diagramme de Jencks-More O'Ferral

On distingue ainsi cinq catégories principales de chemins réactionnels :

- ① réaction d'addition suivie d'une réaction d'élimination ;
- ② réaction concertée non synchrone, à état de transition *rigide* (proche de ABC) ;
- ③ réaction concertée synchrone de type SN2 : la somme des indices de liaisons x et y est égale à 1 ;
- ④ réaction concertée non synchrone, à état de transition *lâche* (proche de A + B + C) ;
- ⑤ réaction en deux étapes, l'une de dissociation, l'autre d'association (cas d'une réaction de type SN1).

SN : substitution nucléophile.

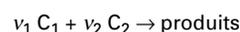
Quel que soit le chemin réactionnel, le complexe activé peut être situé plutôt du côté des réactifs, plutôt du côté des produits, ou à

mi-chemin. La représentation tridimensionnelle de l'évolution de l'énergie potentielle du système réactionnel, en fonction des deux coordonnées horizontales x et y précédemment définies, a la forme d'une selle de cheval. Le complexe activé est situé au *point selle* ‡. Ce point selle est le point le plus bas sur le chemin qui joint les deux états, réels ou hypothétiques, le premier noté ABC, pour lequel la liaison AB est formée sans que la liaison BC soit rompue, le second noté A + B + C, pour lequel les deux liaisons sont rompues. Le *col* ‡ est par définition le point d'énergie potentielle maximale sur le chemin réactionnel qui mène des réactifs A + BC aux produits AB + C. L'abscisse caractérisant la position d'un point sur ce chemin est appelée **coordonnée de réaction**. On peut donc aussi donner une représentation graphique de la réaction en représentant les variations de l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction, ou bien à l'aide de courbes de niveaux en fonction des coordonnées x et y .

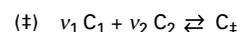
2.2.1 Expression générale de la vitesse

Le lecteur pourra se reporter aux références [2] [6] [20] de la bibliographie.

Considérons la réaction :



Selon la théorie de l'état de transition, cette réaction élémentaire est décrite par le modèle suivant :



On admet que la première réaction est quasi équilibrée et que la deuxième réaction a pour vitesse :

$$r = v_{\ddagger}^{\ddagger} C_{\ddagger} \quad (34)$$

v_{\ddagger}^{\ddagger} est la **fréquence de décomposition** du complexe activé en produits de réaction.

C_{\ddagger} est la concentration des complexes activés, calculée à l'aide de l'hypothèse de quasi-équilibre.

En désignant par K^0 la constante d'équilibre correspondante, on a :

$$\frac{v_{\ddagger}^{\ddagger} C_{\ddagger}}{\left(\gamma_1 \frac{C_1}{C_1^0} \right)^{v_1} \left(\gamma_2 \frac{C_2}{C_2^0} \right)^{v_2}} = K^0 \quad (35)$$

Cette constante d'équilibre K^0 contient une fonction de partition correspondant à la vibration de fréquence ν^{\ddagger} . La théorie suppose que cette vibration, selon la coordonnée de réaction, a une valeur très faible, de sorte que la fonction de partition correspondante, qui a pour valeur $k_B T / h \nu^{\ddagger}$, peut être factorisée :

$$K^0 = \frac{k_B T}{h \nu^{\ddagger}} K_{\ddagger}^0 \quad (36)$$

K_{\ddagger}^0 est une **pseudo-constante d'équilibre**.

La vitesse de réaction s'écrit donc :

$$r = \frac{k_B T}{h} K_{\ddagger}^0 \frac{C_{\ddagger}^0}{(C_1^0)^{v_1} (C_2^0)^{v_2}} \frac{\gamma_1^{v_1} \gamma_2^{v_2}}{\gamma_{\ddagger}^{\ddagger}} C_1^{v_1} C_2^{v_2} \quad (37)$$

Le calcul peut maintenant se poursuivre de deux manières, par la thermodynamique classique ou par la mécanique statistique.

2.2.2 Thermodynamique classique

La constante d'équilibre K_{\ddagger}° a pour expression :

$$K_{\ddagger}^{\circ} = \exp(-\Delta_{\ddagger}G^{\circ}/RT) \quad (38)$$

$\Delta_{\ddagger}G^{\circ}$ est l'enthalpie libre standard d'activation qui se scinde elle-même en deux termes :

$$\Delta_{\ddagger}G^{\circ} = \Delta_{\ddagger}H^{\circ} - T\Delta_{\ddagger}S^{\circ} \quad (39)$$

avec $\Delta_{\ddagger}H^{\circ}$ enthalpie standard d'activation,
 $\Delta_{\ddagger}S^{\circ}$ entropie standard d'activation.

La vitesse s'écrit donc :

$$r = kc_1^{v_1}c_2^{v_2} \quad (40)$$

et la constante de vitesse k a pour expression :

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{c_{\ddagger}^{\circ}}{(c_1^{\circ})^{v_1}(c_2^{\circ})^{v_2}} \frac{\gamma_1^{\gamma_1}\gamma_2^{\gamma_2}}{\gamma_{\ddagger}} \exp\left(\frac{\Delta_{\ddagger}S^{\circ}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{\ddagger}H^{\circ}}{RT}\right) \quad (41)$$

On peut d'ores et déjà faire quelques remarques sur ces lois cinétiques.

■ Pour une réaction idéale, lorsque les coefficients d'activité sont égaux à 1, la constante de vitesse est indépendante des concentrations. Il en résulte que les ordres de réaction sont tout simplement les coefficients stœchiométriques v_1 et v_2 : c'est la loi originelle de Guldberg et Waage [J 1 100].

■ La constante de vitesse n'est pas de la forme d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E/RT)$$

par suite de la présence du terme $k_B T/h$ et des concentrations standards (au moins pour les gaz), du fait des variations de $\Delta_{\ddagger}S^{\circ}$ et $\Delta_{\ddagger}H^{\circ}$ et des coefficients d'activité avec la température, et finalement par suite de l'effet tunnel. C'est la raison pour laquelle on utilise préférentiellement la relation d'Arrhenius-Kooij :

$$k = A T^b \exp(-E/RT) \quad (42)$$

2.2.3 Thermodynamique statistique

Désignons par E_0 la différence d'énergie à 0 K entre le complexe activé et les réactifs, et par K_c la constante d'équilibre en concentrations de la réaction (\ddagger). Comme précédemment, K_c peut s'écrire :

$$K_c = K_{c\ddagger} k_B T/hv^{\ddagger} \quad (43)$$

et la vitesse est :

$$r = v^{\ddagger} c_{\ddagger}$$

La pseudo-constante d'équilibre a pour expression :

$$K_{c\ddagger} = (N_A)^{-\Delta_{\ddagger}v} \frac{q_{\ddagger}}{q_1^{v_1} q_2^{v_2}} \exp(-E_0/RT) \quad (44)$$

avec $\Delta_{\ddagger}v = 1 - v_1 - v_2$

La réaction (\ddagger) étant quasi équilibrée, on a :

$$\frac{c_{\ddagger}}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} = K_{c\ddagger} \quad (45)$$

On obtient finalement :

$$r = kc_1^{v_1}c_2^{v_2} \quad (46)$$

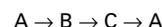
qui n'est autre que la relation (40)

$$\text{avec } k = \frac{k_B T}{h} (N_A)^{-\Delta_{\ddagger}v} \frac{q_{\ddagger}}{q_1^{v_1} q_2^{v_2}} \exp(-E_0/RT) \quad (47)$$

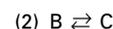
Bien entendu, la fonction de partition q_{\ddagger} ne comprend pas le terme vibrationnel correspondant à la coordonnée de réaction.

2.2.4 Principe de l'équilibre détaillé

Le principe de *réversibilité microscopique* (ou *microréversibilité*), qui est issu de la mécanique classique, stipule que les chemins réactionnels direct et inverse sont identiques, *au sens près* (correspondant à l'inversion du temps dans les équations de la mécanique). Ce principe interdit donc la séquence réactionnelle suivante :



et oblige à écrire la séquence :



On observerait, d'après ce mécanisme, un état d'équilibre à la condition suivante :

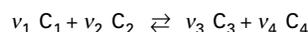
$$r'_1 - r''_1 = r'_2 - r''_2 = r'_3 - r''_3$$

Le principe de l'équilibre détaillé impose, quant à lui, que les vitesses des réactions élémentaires directe et inverse soient égales, lorsque l'équilibre global est lui-même atteint :

$$r'_1 - r''_1 = r'_2 - r''_2 = r'_3 - r''_3 = 0 \quad (48)$$

Il s'agit donc d'un principe cinétique supplémentaire, qui complète le principe de microréversibilité et qui impose des relations entre paramètres cinétiques et grandeurs thermodynamiques.

Pour établir ces relations, considérons la réaction élémentaire :



engagée dans un mécanisme réactionnel, et supposons, conformément au principe de l'équilibre détaillé, que, toutes les réactions étant équilibrées, la vitesse r' de la réaction directe est égale à la vitesse r'' de la réaction inverse. D'après les équations (40) et (41), on a :

$$r' = \frac{k_B T}{h} \left(\gamma_1 \frac{c_1}{c_1^{\circ}} \right)^{v_1} \left(\gamma_2 \frac{c_2}{c_2^{\circ}} \right)^{v_2} c_{\ddagger}^{\circ} \exp\left(\frac{\Delta_{\ddagger}^{\prime} S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta_{\ddagger}^{\prime} H^{\circ}}{RT}\right) \quad (49)$$

$$r'' = \frac{k_B T}{h} \left(\gamma_3 \frac{c_3}{c_3^{\circ}} \right)^{v_3} \left(\gamma_4 \frac{c_4}{c_4^{\circ}} \right)^{v_4} c_{\ddagger}^{\circ} \exp\left(\frac{\Delta_{\ddagger}^{\prime\prime} S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta_{\ddagger}^{\prime\prime} H^{\circ}}{RT}\right) \quad (50)$$

On déduit de l'égalité des vitesses la relation :

$$\frac{\left(\gamma_3 \frac{c_3}{c_3^{\circ}} \right)^{v_3} \left(\gamma_4 \frac{c_4}{c_4^{\circ}} \right)^{v_4}}{\left(\gamma_1 \frac{c_1}{c_1^{\circ}} \right)^{v_1} \left(\gamma_2 \frac{c_2}{c_2^{\circ}} \right)^{v_2}} = \exp\left(\frac{\Delta_{\ddagger}^{\prime} S^{\circ} - \Delta_{\ddagger}^{\prime\prime} S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta_{\ddagger}^{\prime} H^{\circ} - \Delta_{\ddagger}^{\prime\prime} H^{\circ}}{RT}\right) \quad (51)$$

La réaction globale étant équilibrée, on déduit des équations (17) et (20) l'expression :

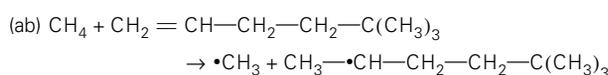
$$\frac{\left(\gamma_3 \frac{c_3}{c_3^0}\right)^{v_3} \left(\gamma_4 \frac{c_4}{c_4^0}\right)^{v_4}}{\left(\gamma_1 \frac{c_1}{c_1^0}\right)^{v_1} \left(\gamma_2 \frac{c_2}{c_2^0}\right)^{v_2}} = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (52)$$

ΔS° et ΔH° étant respectivement l'entropie et l'enthalpie standards de la réaction élémentaire considérée dans le sens direct.

L'identification des équations (51) et (52) fournit les relations cherchées :

$$\Delta_+^\ddagger S^\circ - \Delta_+^\ddagger S^\circ = \Delta S^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_+^\ddagger H^\circ - \Delta_+^\ddagger H^\circ = \Delta H^\circ \quad (53)$$

Exemple : établir l'expression de la constante de vitesse de la réaction d'amorçage bimoléculaire :



La constante de vitesse k_{di} de la réaction inverse a été calculée par la théorie des collisions (§ 2.1.1) :

$$k_{\text{di}} = 6,1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Les données thermodynamiques de la réaction, calculées à l'aide du logiciel THERGAS [23], fondé sur les méthodes de Benson [4], sont les suivantes :

$$\Delta H_{298}^\circ = 2,87 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 1,18 \times 10^1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'application du principe de l'équilibre détaillé fournit la relation :

$$\frac{k_{\text{ab}}}{k_{\text{di}}} = K_c = K^\circ = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)$$

Il vient :

$$k_{\text{ab}} \text{ (en } \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 2,5 \times 10^7 \exp(-34\,500/T)$$

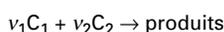
Dans le logiciel CHEMKIN [10], pour indiquer que l'on souhaite calculer les paramètres cinétiques de la réaction inverse à partir de ceux de la réaction directe à l'aide des équations (53), on utilise le symbole de réaction \leftarrow , au lieu de \rightarrow .

Si ces relations ne sont pas activées automatiquement, tout changement des paramètres cinétiques lors d'un processus d'ajustement entraîne une perte de cohérence.

Nous allons maintenant examiner l'application de ces théories à trois grandes classes de réactions élémentaires, celles qui ont lieu en phase gazeuse, en phase liquide et en catalyse hétérogène.

2.3 Réactions élémentaires en phase gazeuse

La vitesse de la réaction :



a pour expression :

$$r = k c_1^{v_1} c_2^{v_2}$$

La constante de vitesse k se calcule en faisant l'hypothèse d'un gaz parfait et idéal, soit :

$$c_i^\circ = c_1^\circ = c_2^\circ = \frac{p^\circ}{RT} \quad \text{et} \quad \gamma_i = \gamma_1 = \gamma_2 = 1$$

On obtient alors l'expression théorique suivante :

$$k = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^\circ}{RT}\right)^{\Delta v} \exp\left(\frac{\Delta_+^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_+^\ddagger H^\circ}{RT}\right) \quad (54)$$

2.3.1 Données de la littérature

Le lecteur pourra se reporter aux références [2] [15] [31] de la bibliographie.

On trouve des paramètres cinétiques de réactions élémentaires en phase gazeuse dans des publications originales et dans des compilations de tels travaux, soit sans valeurs recommandées, soit avec valeurs recommandées.

Les critères de choix parmi toutes les données sont, dans l'ordre :
 — les valeurs recommandées par un groupe d'experts, à partir de l'analyse de résultats expérimentaux concernant la mesure directe des paramètres cinétiques de la réaction élémentaire considérée ;
 — les valeurs expérimentales isolées résultant de mesures directes ;
 — les valeurs résultant de l'ajustement de modèles réactionnels complexes à des résultats expérimentaux globaux.

Ces valeurs sont présentées dans les tables sous deux formes :
 — celle d'Arrhenius-Kooij :

$$k = A T^b \exp(-E/RT)$$

pour les constantes de vitesse indépendantes de la pression (les grandeurs A , b et E sont tabulées) ;

— celle de Troe pour les constantes qui varient avec la pression :

$$k = F \frac{k_o [M]}{1 + \frac{k_o [M]}{k_\infty}} \quad (55)$$

avec $[M]$ concentration molaire totale des espèces présentes.

Les constantes de vitesse k_o et k_∞ sont tabulées, ainsi que les grandeurs qui permettent de calculer F . Le logiciel CHEMKIN [10] effectue automatiquement le calcul de k à partir des données numériques des tables.

2.3.2 Estimation de constantes de vitesse

Les méthodes d'estimation de paramètres cinétiques de réactions en phase gazeuse à partir de calculs de surfaces d'énergie potentielle commencent à se développer, mais la méthode la plus couramment utilisée reste la **cinétique thermochimique** [4].

Cette méthode repose sur deux principes principaux.

■ Le complexe activé est considéré, à l'exception de la liaison en train de se former ou de se rompre, comme une espèce usuelle. Il est donc possible d'en calculer l'entropie par les méthodes thermo-chimiques également développées par Benson [4].

■ Le calcul de cette grandeur est effectué, non pas dans l'absolu, mais par rapport à une molécule modèle, aux données de laquelle sont appliquées des corrections fondées pour l'essentiel sur la thermodynamique statistique.

La méthode de Benson a été informatisée [5].

Exemple

Déterminer l'expression du facteur préexponentiel de la réaction :



En partant d'un modèle de complexe activé qui est la molécule d'isobutène elle-même, l'analyse par les méthodes de Benson [5] fournit :

$$\Delta_{\ddagger} S_{300}^{\circ} \approx -93,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Il vient par application de l'équation (59) avec $\Delta_{\ddagger} v = -1$:

$$A = \frac{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(10^5 \text{ Pa})} T^2 \times \exp\left(-\frac{93,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\right)$$

d'où $A = 23,2 T^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Outre la cinétique thermochimique, on utilise également des **corrélations entre réactivité et structure des réactifs**. Les paramètres qui figurent dans ces corrélations sont déterminés à partir de constantes de vitesse d'origine expérimentale.

2.3.3 Réactions à très haute pression

La théorie du complexe activé indique que les constantes de vitesse sont proportionnelles à la constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe activé :

$$k \sim K_{\ddagger}^{\circ}$$

La loi de Van't Hoff indique la manière dont K_{\ddagger}° varie avec la pression :

$$\left(\frac{\partial \ln K_{\ddagger}^{\circ}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_{\ddagger} V^{\circ}}{RT} \quad (56)$$

$\Delta_{\ddagger} V^{\circ}$ étant le **volume standard d'activation**.

La variation de k est décrite par la même équation :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_{\ddagger} V^{\circ}}{RT} \quad (57)$$

Dominé *et al.* [16] ont utilisé cette équation pour modéliser la pyrolyse d'hexane supercritique entre $2,1 \times 10^7$ et $1,6 \times 10^9$ Pa. L'ordre de grandeur de $\Delta_{\ddagger} V^{\circ}$ est $+6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les réactions unimoléculaires et $-6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les réactions bimoléculaires.

Exemple

Calcul de la variation d'une constante de vitesse de réaction bimoléculaire à 630 K, lorsque la pression croît de 10^5 à 2×10^7 Pa. On prendra $\Delta_{\ddagger} V^{\circ} = -6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [16].

On intègre l'équation (57), en faisant l'hypothèse d'un volume d'activation constant :

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{\Delta_{\ddagger} V^{\circ}}{RT} (p - p_0)$$

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{(6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times (2 \times 10^7 \text{ Pa} - 10^5 \text{ Pa})}{(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (630 \text{ K})} = \ln(2,28 \times 10^{-2})$$

$$\frac{k}{k_0} = 1,023$$

La variation est négligeable.

2.4 Réactions élémentaires en phase liquide

La présence du solvant introduit de nombreuses différences par rapport à la phase gazeuse. La formation d'ions est facilitée ; la vitesse des réactions est influencée par la permittivité relative du milieu, la force ionique, la viscosité, la pression hydrostatique. Les effets de la diffusion sont plus fréquents qu'en phase gazeuse et, globalement, la prédiction des paramètres cinétiques des réactions élémentaires est beaucoup plus difficile. En outre, un changement de solvant peut entraîner d'importantes modifications du mécanisme réactionnel, comme le passage d'un mécanisme radicalaire à un mécanisme ionique, ou vice versa.

2.4.1 Réactions moléculaires et radicalaires

En ce qui concerne ces réactions, on est amené à penser, à partir des quelques exemples étudiés en détail, à la fois en phase gazeuse et en phase liquide dans différents solvants, que les mécanismes réactionnels et les paramètres cinétiques associés sont très proches. Les lois cinétiques sont donc relativement indépendantes du solvant tant que celui-ci n'entraîne pas la transformation du mécanisme à espèces neutres en mécanisme à espèces polaires ou ioniques.

L'**effet de cage** constitue une exception classique à la similitude des réactions en phase gazeuse et en phase liquide. Ainsi, lorsqu'une molécule se décompose en deux radicaux libres, ceux-ci se trouvent en quelque sorte emprisonnés dans une cage constituée de molécules de solvant et ont tendance à se recombinaison avant de diffuser, ce qui diminue l'efficacité de l'amorçage.

2.4.2 Influence de la permittivité relative du solvant

Lorsque deux ions A et B de charges $z_A e$ et $z_B e$, placés dans un milieu de permittivité relative (ou constante diélectrique) ϵ_r , se rapprochent pour donner naissance au complexe activé, l'enthalpie libre d'activation $\Delta_{\ddagger} G^{\circ}$ comporte, outre une contribution non électrostatique $\Delta_{\ddagger} G_{\text{nes}}^{\circ}$, une contribution électrostatique :

$$\Delta_{\ddagger} G_{\text{es}}^{\circ} = \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d_{AB}} \quad (58)$$

où d_{AB} est la distance qui sépare les centres des ions A et B, $\epsilon_0 = 8,854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (ou F/m) est la permittivité du vide

La constante de vitesse prend donc la forme :

$$k = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \frac{k_B T}{h} \frac{c_{\ddagger}^{\circ}}{c_A^{\circ} c_B^{\circ}} \exp\left(-\frac{\Delta_{\ddagger} G_{\text{nes}}^{\circ}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{\ddagger} G_{\text{es}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (59)$$

Cette expression peut s'écrire :

$$k = k_{\infty} \exp(-\Delta_{\ddagger} G_{\text{es}}^{\circ}/RT) \quad (60)$$

où k_{∞} est la valeur de k lorsque $\epsilon_r \rightarrow \infty$, c'est-à-dire lorsque les forces électrostatiques tendent vers zéro. On obtient ainsi la relation :

$$\ln k = \ln k_{\infty} - \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d_{AB} RT} \quad (61)$$

On a soumis cette loi à vérification expérimentale : on observe bien que les vibrations de $\ln k$ en fonction de $1/\varepsilon_r$ sont linéaires [20].

Exemple

Calcul du rapport k/k_∞ à 300 K, pour un milieu de permittivité relative $\varepsilon_r = 100$. On prendra : $z_A = 1$; $z_B = -2$ et $d_{AB} = 5 \times 10^{-10}$ m.

La valeur de $\ln(k/k_\infty)$ est :

$$\frac{(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times 1 \times 2 \times (1,602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \times (8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \times 100 \times (5 \times 10^{-10} \text{ m})} \times (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K})^{-1} = 2,229$$

d'où $k/k_\infty = 9,3$.

2.4.3 Influence de la force ionique

Les réactions ioniques sont également sensibles à la force ionique du milieu :

$$I = \frac{1}{2} \sum_j \frac{n_j}{m(\text{solvant})} z_j^2 \quad (62)$$

où n_j est le nombre de moles de l'ion j , de charge $z_j e$,
 $n_j/m(\text{solvant})$ représente donc la molalité de l'espèce j , en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Considérons une réaction entre un ion A de charge $z_A e$ et un ion B de charge $z_B e$, le complexe activé a une charge $(z_A + z_B)e$.

La constante de vitesse a pour expression :

$$k = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\ddagger} k_{id} \quad (63)$$

k_{id} est la constante de vitesse en solution idéale, les coefficients d'activité étant alors égaux à 1.

La théorie de Debye et Hückel fournit l'expression des coefficients d'activité en fonction de la force ionique ($I < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) :

$$\lg \gamma_j = -B z_j I^{1/2} \quad (64)$$

Pour des solutions aqueuses à température ambiante :

$$B \approx 0,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \quad (65)$$

Des relations (63) et (64), on déduit la relation suivante :

$$\lg(k/k_{id}) = 2 B z_A z_B I^{1/2} \quad (66)$$

On observe effectivement que les variations de $\lg k$ en fonction de $I^{1/2}$ sont linéaires et de pente $2 B z_A z_B$ [20].

Exemple

Calcul du rapport k/k_{id} en solution aqueuse à température ambiante pour $z_A = -2$, $z_B = 1$ et $I = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Il vient :

$$\lg(k/k_{id}) = 2 \times (0,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}) \times (-2) \times (2 \times 10^{-2} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{kg}^{-1/2}) = -0,4$$

d'où $k/k_{id} = 0,4$.

En réalité, ce ne sont pas les formules présentées dans ce paragraphe qui sont importantes, car elles sont rarement applicables, du fait de la condition $I < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, mais bien le fait que la **force ionique modifie les constantes de vitesse** et qu'il s'agit d'en tenir compte à la fois lors de l'expérimentation et de la modélisation.

2.4.4 Influence de la pression

L'influence de la pression hydrostatique sur les constantes de vitesse des réactions en phase liquide est décrite par la même relation que celle (57) qui a été vue en phase gazeuse (§ 2.3.3). Lorsque la réaction met en jeu des ions de même signe, le volume standard d'activation est négatif (de l'ordre de $-10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ; dans le cas contraire (ions de signes opposés), il est positif et compris entre 0 et $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ environ.

2.4.5 Réactions contrôlées par la diffusion

Si la réaction chimique proprement dite est très facile, la vitesse apparente de la transformation peut être limitée par la vitesse de diffusion.

La constante de vitesse expérimentale k_{exp} d'une réaction chimique, de constante de vitesse vraie k , partiellement contrôlée par la diffusion, obéit à la loi :

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_D} \quad (67)$$

k_D est la constante de **vitesse apparente** de la réaction, lorsque celle-ci est contrôlée complètement par la diffusion.

On trouvera des indications assez détaillées sur le calcul de k_D dans l'ouvrage de Laidler [20]. Dans le cas d'une réaction d'espèces neutres, le coefficient k_D décroît lorsque la viscosité du milieu augmente, et il en est de même pour k_{exp} : il s'agit d'une loi qualitative générale, appelée **effet de gel**.

Une approche plus empirique de l'effet de la viscosité sur la vitesse des réactions a été présentée en [J 1 100].

2.5 Réactions élémentaires en catalyse hétérogène

Une réaction de catalyse hétérogène comporte des étapes de transport des réactifs et des produits par diffusion externe et diffusion interne, des étapes d'adsorption et de désorption, et des étapes réactionnelles proprement dites [6] [7] [14] [20] [34].

Nous renvoyons le lecteur à l'exposé de Zoulalian [34], dans le présent traité, pour ce qui concerne la cinétique physique, et nous nous proposons ici de traiter l'application de la théorie de l'état de transition à l'établissement de la forme des lois cinétiques proprement dites et à l'estimation d'ordres de grandeur des facteurs préexponentiels, sachant que la théorie ne permet pas de prédire des énergies d'activation, qui seront donc issues de l'expérience.

Les calculs seront conduits en faisant trois hypothèses principales :

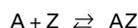
- l'**hypothèse de Langmuir**, qui considère que la surface est cinétiquement homogène ;
- l'**hypothèse d'idéalité de la réaction**, ce qui revient à admettre que tous les coefficients d'activité sont proches de 1 ;
- l'**hypothèse d'espèces adsorbées fixes sur la surface** dont il résulte que la fonction de partition de l'espèce adsorbée est à peine supérieure à celle du site d'adsorption.

Nous discuterons ensuite brièvement des problèmes soulevés par l'hétérogénéité des surfaces.

2.5.1 Adsorption et désorption simples

Les espèces chimiques sont **adsorbées sur un seul site**. On établira successivement les lois des équilibres puis les lois cinétiques.

■ Considérons la réaction :



À l'équilibre, on a :

$$\frac{[AZ]}{[A][Z]} = K_c$$

La **constante d'équilibre en concentrations** est donnée par l'équation (30) faisant intervenir les fonctions de partition q :

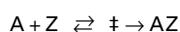
$$K_c = \frac{N_A q_{AZ}}{q_A q_Z} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

La grandeur E est l'**énergie d'adsorption** ; c'est une grandeur positive, car l'adsorption est une réaction exothermique.

Avec l'approximation $q_{AZ} = q_Z$, on obtient :

$$K_c = \frac{N_A}{q_A} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (68)$$

■ La théorie de l'état de transition appliquée à la réaction d'adsorption :



fournit les lois suivantes :

$$r' = k'[A][Z] \quad (69)$$

$$k' = A' \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) \quad (70)$$

$$A' = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A q_{\ddagger}}{q_A q_Z}$$

soit, avec l'approximation $q_{\ddagger} = q_Z$:

$$A' = \frac{k_B T N_A}{h q_A} \quad (71)$$

■ La réaction de désorption :



a pour vitesse :

$$r'' = k''[AZ] \quad (72)$$

avec $k'' = A'' \exp(-E''/RT)$ (73)

À partir du principe de l'équilibre détaillé :

$$k'' = k'/K_c$$

on obtient les expressions A'' et E'' :

$$A'' = k_B T/h \quad \text{et} \quad E'' = E' + E \quad (74)$$

■ Ordres de grandeur. On prendra :

$$\frac{k_B T}{h} = 10^{13} \text{ s}^{-1} ; N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} ; q_A = 6 \times 10^{33} \text{ m}^{-3}$$

Il vient :

$$K_c \text{ (en mol}^{-1} \cdot \text{m}^3) = 10^{-10} \exp(E/RT)$$

$$k' \text{ (en mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 10^3 \exp(-E'/RT)$$

$$k'' \text{ (en s}^{-1}) = 10^{13} \exp(-E''/RT)$$

2.5.2 Adsorption et désorption impliquant deux sites adjacents

On notera les deux sites ZZ et l'espèce chimique AB adsorbée sur les deux sites AZZB.

■ **Équilibre**

La réaction s'écrit :



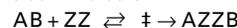
À l'équilibre, on a :

$$\frac{[AZZB]}{[AB][ZZ]} = K_c$$

avec $K_c = \frac{N_A}{q_{AB}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$

■ **Adsorption**

Le modèle se décrit comme suit :



Il vient :

$$r' = k' [AB][ZZ] \quad (75)$$

$$k' = A' \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)$$

$$A' = \frac{k_B T N_A}{h q_{AB}}$$

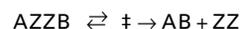
Le calcul de la vitesse d'adsorption peut être poursuivi plus avant, en exprimant la concentration [ZZ] des sites adjacents en fonction de la concentration [Z] des sites libres.

Désignons par z le nombre de sites Z adjacents à un site Z donné. Le nombre de paires de sites est donc $z[Z]$, mais, de cette manière, chaque site est compté deux fois, de sorte que le nombre de sites effectivement adjacents à un site donné est $(1/2)z[Z]$. Cette expression s'applique en fait uniquement à une surface vierge, car, lorsque la surface est partiellement recouverte, il faut faire le décompte sur la proportion $[Z]/[Z]_0$ des sites libres. Le résultat final est donc :

$$[ZZ] = \frac{z[Z]^2}{2[Z]_0} \quad (76)$$

■ **Désorption**

Du modèle :



on déduit les lois :

$$r'' = k'' [AZZB] \quad (77)$$

$$k'' = A'' \exp(-E''/RT)$$

Le principe de l'équilibre détaillé fournit les relations :

$$A'' = k_B T/h$$

$$E'' = E' + E$$

On peut calculer la concentration des espèces AB adsorbées par la relation :

$$[AZZB] = \frac{z[ZA][ZB]}{2[Z]_0}$$

Exemple

L'étude expérimentale vers 550 K de la désorption de l'hydrogène d'une face (100) du tungstène montre que la réaction obéit à une loi cinétique de second ordre :

$$r = A \exp(-E/RT) [ZH]^2$$

avec $A = 2,8 \times 10^{18} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Sachant que le métal est cristallisé dans un système cubique ($z = 4$) et que la concentration $[Z]_0$ des atomes superficiels, déterminée par chimisorption sélective est égale à $8,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, on cherche à évaluer le facteur pré-exponentiel théorique.

On a : $A = \frac{k_B T}{h} \frac{z}{2[Z]_0}$
Il vient :

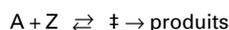
$$A = \frac{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (550 \text{ K}) \times 4}{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times 2 \times (8,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2})}$$

On trouve : $A = 2,8 \times 10^{18} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'accord est remarquable.

2.5.3 Réaction de surface monomoléculaire

Le modèle de la théorie de l'état de transition :



est formellement le même que celui de la chimisorption sur un site, à ceci près que les produits de la réaction ne sont pas les mêmes et que l'état de transition est donc également différent.

La loi de vitesse s'écrit donc :

$$r' = \frac{k_B T N_A}{h q_A} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) [A][Z] \quad (78)$$

On peut considérer les deux cas limites si après.

■ **Pour une surface presque nue**, on a :

$$[Z] \approx [Z]_0$$

et la loi devient :

$$r' = \frac{k_B T N_A}{h q_A} [Z]_0 \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) [A] \quad (79)$$

Il s'agit d'une loi cinétique d'ordre 1.

En admettant qu'un site de surface occupe environ 10 \AA^2 ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), on en déduit $[Z]_0 \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, ce qui conduit à une valeur du facteur préexponentiel $A' \approx 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

■ **Pour une surface fortement recouverte**, on a :

$$[AZ] \approx [Z]_0$$

Si l'on admet en outre que l'équilibre d'adsorption-désorption est atteint, on peut écrire :

$$\frac{[AZ]}{[A][Z]} = K_c = \frac{N_A}{q_A} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

Il vient finalement :

$$r' = \frac{k_B T}{h} [Z]_0 \exp\left(-\frac{E' + E}{RT}\right) \quad (80)$$

La loi cinétique est d'ordre 0 et le facteur préexponentiel vaut environ $10^8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $[Z]_0 \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ et $T \approx 500 \text{ K}$.

Exemple

La réaction de NH_3 sur Mo à 1 228 K est d'ordre 0 et a une énergie d'activation égale à $223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La vitesse de réaction calculée en prenant $[Z]_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ comme dans l'exemple précédent est donc :

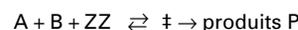
$$r = \frac{1,4 \times 10^{-23} \times 1\,228 \times 10^{-5}}{6,6 \times 10^{-34}} \exp\left(-\frac{223\,000}{8,3 \times 1\,228}\right)$$

$$r = 8,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur expérimentale est du même ordre de grandeur.

2.5.4 Réaction de surface bimoléculaire

■ La réaction a lieu sur deux sites adjacents :



En admettant l'approximation $q_{\ddagger} \approx q_{ZZ}$, on obtient l'expression suivante de la vitesse :

$$r' = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A^2}{q_A q_B} \frac{z [Z]^2}{2 [Z]_0} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) [A][B] \quad (81)$$

On calcule $[Z]$ en faisant l'hypothèse d'équilibre pour les réactions d'adsorption-désorption des réactifs A et B et des produits P :

$$[Z] = \frac{[Z]_0}{1 + K_A[A] + K_B[B] + K_P[P]} \quad (82)$$

On peut à nouveau considérer deux cas limites.

● **Les réactifs et les produits sont faiblement adsorbés**, alors $[Z] \approx [Z]_0$ et la vitesse s'écrit :

$$r = \frac{z k_B T}{2 h} \frac{N_A^2}{q_A q_B} [Z]_0 \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) [A][B] \quad (83)$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

D'après l'équation (83), le facteur préexponentiel vaut approximativement $2 \times 10^{-12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $k_B T/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $z = 4$ et $q_A \approx q_B \approx 6 \times 10^{33} \text{ m}^{-3}$.

● **L'un des réactifs, A par exemple, est très fortement adsorbé**, alors on a :

$$[Z] \approx \frac{[Z]_0}{K_A[A]}$$

avec $K_A = \frac{N_A}{q_A} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)$

E_A est l'énergie d'adsorption de A. Il vient :

$$r = \frac{z k_B T}{2 h} \frac{q_A}{q_B} [Z]_0 \exp\left(-\frac{E' + 2E_A}{RT}\right) \frac{[B]}{[A]} \quad (84)$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à B et d'ordre -1 par rapport à A. Le facteur préexponentiel vaut approximativement $2 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ si $q_A \approx q_B$, $k_B T/h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $z = 4$, $[Z]_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

On a observé de tels ordres de réaction pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en présence de métaux.

■ D'autres situations peuvent être analysées avec le même formalisme :

- un produit de la réaction est fortement adsorbé et inhibe celle-ci ;
- les réactifs sont adsorbés sur des sites différents ;
- l'un des réactifs n'est pas adsorbé (mécanisme de Eley-Rideal) ;
- les espèces adsorbées sont mobiles sur la surface...

Mais, comme cela a déjà été dit, il y a lieu en outre de s'interroger sur l'**hypothèse de Langmuir**, qui considère que la surface est constituée de sites *quasi identiques*.

2.5.5 Surfaces catalytiques hétérogènes

Le fait que les surfaces catalytiques soient hétérogènes est mis en évidence indirectement par la diminution de la chaleur dégagée par l'adsorption lorsque le taux de recouvrement augmente, mais aussi par des études directes des surfaces par différentes techniques telles que la diffraction d'électrons de basse énergie. On est ainsi amené à considérer les sites actifs situés sur des *terrasses* (10^{14} à 10^{15} atomes par cm^2), elles-mêmes délimitées par des *lisières* (en anglais : ledges), des *marches* et des *crans* ; en outre des défauts existent sous forme d'*adatomes* et de *lacunes*.

Pour caractériser l'hétérogénéité de la surface, on fait des hypothèses simples sur la distribution énergétique des sites. On admet en général une **distribution continue des sites**.

Les principales distributions sont les suivantes, selon différentes hypothèses :

- celle de **Langmuir** : tous les sites ont la même énergie ; il s'agit d'une surface homogène ;
- celle de **Temkin** : les sites sont également répartis d'une énergie E_{\min} à une énergie E_{\max} ;
- celle de **Freundlich** : la densité de sites décroît exponentiellement avec l'énergie.

À partir de ces hypothèses, on obtient différentes isothermes d'adsorption et différentes lois cinétiques pour les réactions élémentaires [6] [7] [14].

Dans le logiciel CHEMKIN [10], l'hétérogénéité des surfaces est prise en compte à l'aide des relations suivantes :

$$\lg A_i = \lg A_{i0} + \sum_j a_{ij} \theta_j \quad \text{et} \quad E_i = E_{i0} + \sum_j b_{ij} \theta_j \quad (85)$$

θ_j est le **taux de recouvrement de la surface** par l'espèce C_j .

Ces relations signifient que les paramètres cinétiques changent avec le degré de recouvrement de la surface par les différentes espèces adsorbées.

2.6 Corrélations

La constante d'équilibre K° et la constante de vitesse k d'une réaction sont données par les expressions (15) et (41) :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k = k^\circ \exp\left(-\frac{\Delta_\ddagger G^\circ}{RT}\right) \quad (86)$$

On peut envisager *a priori* deux grandes catégories de corrélations :

- celles qui décrivent l'influence sur ΔG° et $\Delta_\ddagger G^\circ$ de la structure des réactifs ou de la nature du solvant ;

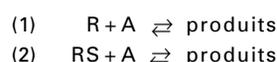
- celles qui sont susceptibles d'exister entre grandeurs d'activation et grandeurs thermodynamiques de réaction, appelées relations *extrathermodynamiques*.

2.6.1 Corrélations d'effets de substituants

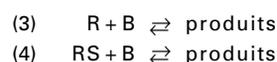
Ce type de corrélations proposées par Hammett en 1937 a pour but de décrire quantitativement les effets de substituants d'un réactif commun à plusieurs réactions, d'une part sur les constantes d'équilibre, d'autre part sur les constantes de vitesse de ces familles de réactions. Il paraît important de bien comprendre les raisonnements qui ont abouti à l'établissement de ces corrélations, afin de pouvoir aborder l'abondante littérature consacrée aux corrélations initiales de Hammett, mais aussi à celles qui concernent d'autres catégories de réactions ou d'effets [2] [8] [27].

Désignons par R un réactif possédant un atome susceptible d'être substitué par un groupement S, le nouveau réactif étant désigné par RS. On considère trois familles de réactions impliquant le réactif de référence R et les réactifs substitués RS :

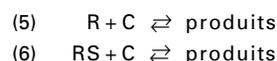
- une première famille de réactions équilibrées de référence, se déroulant à la température T_A , avec un coréactif A :



- une deuxième famille de réactions équilibrées, se déroulant à la température T_B , avec un coréactif B :



- une troisième famille de réactions irréversibles, se déroulant à la température T_C , avec un coréactif C :



Nous ferons les hypothèses suivantes :

- les enthalpies libres des réactions (2) et (4), ainsi que l'enthalpie libre d'activation de la réaction (6), sont fonction de la nature du substituant S ;

— la nature de ces substituants S peut être caractérisée par une seule variable s , supposée continue pour la commodité du raisonnement mathématique. La valeur $s = 0$ correspond à l'absence de substituant ;

- les variations des enthalpies et des enthalpie libres d'activation dues aux substituants peuvent être décrites de manière satisfaisante par des développements limités à l'ordre 1, au voisinage de $s = 0$, en fonction de la variable s :

$$\left. \begin{aligned} \Delta_2 G^\circ &= \Delta_1 G^\circ + s \frac{\partial \Delta_2 G^\circ}{\partial s} (0) \\ \Delta_4 G^\circ &= \Delta_3 G^\circ + s \frac{\partial \Delta_4 G^\circ}{\partial s} (0) \\ \Delta_{\ddagger 6} G^\circ &= \Delta_{\ddagger 5} G^\circ + s \frac{\partial \Delta_{\ddagger 6} G^\circ}{\partial s} (0) \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

— On en déduit les relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{K_2^0}{K_1^0} &= -\frac{s}{RT_A} \frac{\partial \Delta_2 G^0}{\partial s} \quad (0) \\ \ln \frac{K_4^0}{K_3^0} &= -\frac{s}{RT_B} \frac{\partial \Delta_4 G^0}{\partial s} \quad (0) \\ \ln \frac{k_6}{k_5} &= -\frac{s}{RT_C} \frac{\partial \Delta_{+6} G^0}{\partial s} \quad (0) \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

Par élimination de s entre la première de ces équations et les deux suivantes, on obtient les relations :

$$\begin{aligned} \lg K_4^0 &= \lg K_3^0 + \rho_K \sigma \quad \text{et} \quad \lg k_6 = \lg k_5 + \rho_k \sigma \\ \text{avec} \quad \rho_K &= \frac{T_A}{T_B} \frac{\frac{\partial \Delta_4 G^0}{\partial s}}{\frac{\partial \Delta_2 G^0}{\partial s}} \quad (0) \quad \rho_k = \frac{T_A}{T_C} \frac{\frac{\partial \Delta_{+6} G^0}{\partial s}}{\frac{\partial \Delta_2 G^0}{\partial s}} \quad (0) \end{aligned} \quad (89)$$

$$\text{et} \quad \sigma = \lg(K_2^0/K_1^0)$$

σ est un paramètre caractéristique du substituant, par l'intermédiaire de K_2^0 , et indépendant des réactions (3), (4), (5), (6) étudiées, puisqu'il est relatif à la réaction de référence (1).

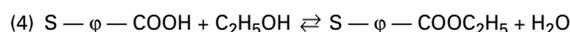
ρ_K et ρ_k sont deux paramètres indépendants de la nature du substituant, puisqu'ils sont calculés pour la valeur $s = 0$, mais ils sont caractéristiques de la famille de réactions considérées, par la température d'une part (T_B ou T_C) et les coefficients $\partial \Delta_4 G^0 / \partial s$ (0) ou $\partial \Delta_{+6} G^0 / \partial s$ (0) d'autre part.

$\rho_K = 1$, par définition, pour les réactions de référence, avec le coréactif A.

Hammett avait pris comme réaction de référence l'ionisation de l'acide benzoïque dans l'eau à 25 °C :



Le substituant S remplace un atome H du noyau benzénique, situé en position *mé*ta ou *para*, car la corrélation de Hammett ne fonctionne pas pour les dérivés *ortho*, par suite d'effets stériques. L'étude des réactions (1) et (2) permet donc de définir deux séries de coefficients σ_m et σ_p pour les substituants en *mé*ta et *para* respectivement. Il est alors possible de déterminer les coefficients ρ_K ou ρ_k de réactions impliquant l'acide benzoïque et les acides substitués, par exemple les réactions d'estérification suivantes :



À partir de ces valeurs de ρ_K ou ρ_k , on peut évaluer d'autres coefficients σ , parfois pour des substituants dont l'influence sur l'ionisation de l'acide benzoïque n'avait pas pu être étudiée.

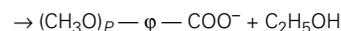
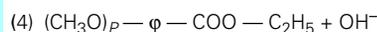
Puisque $\rho_K = 1$ pour la réaction (1) et les réactions (2), de la relation $\lg K_2^0 / K_1^0 = \sigma$ on déduit que l'ionisation est facilitée lorsque σ est positif, ce qui correspond donc à un substituant S plus attracteur d'électrons que l'atome H.

Une réaction équilibrée ou irréversible différente de la réaction de référence sera favorisée par un substituant plus attracteur

d'électrons que l'atome H ($\sigma > 0$), lorsque ρ_K ou ρ_k sont positifs, et sera défavorisée dans le cas contraire ($\rho_K < 0$, $\rho_k < 0$).

Exemple

Considérons les réactions suivantes :



la notation $(\text{CH}_3\text{O})_p$ désignant le groupement méthoxy en position *para*.

Les réactions (1) et (2) se déroulent dans l'eau à 25 °C, et les réactions (3) et (4) dans un mélange eau-acétone à 60 % (en volume), également à 25 °C.

On donne :

$$pK_1 = 4,203, \quad \sigma_p(\text{CH}_3\text{O}) = -0,28$$

$$pk_3 = 2,557, \quad \rho_k = 2,265.$$

En déduire pK_2 et pk_4 .

Par définition, on a :

$$\sigma_p(\text{CH}_3\text{O}) = \lg K_2 / K_1$$

$$\text{soit } pK_2 = pK_1 - \sigma_p(\text{CH}_3\text{O})$$

$$\text{d'où } pK_2 = 4,483.$$

La corrélation de Hammett s'écrit :

$$\lg(k_4/k_3) = \rho_k \sigma_p$$

$$\text{soit } pk_4 = pk_3 - \rho_k \sigma_p$$

$$\text{d'où } pk_4 = 3,191.$$

D'autres coefficients σ ont été définis pour :

- des sites réactionnels conjugués avec le substituant (σ_p^+ , σ_p^-) ;
- des sites isolés du substituant par un groupement CH_2 (σ_m^+ , σ_p^+) ;
- des substituants généralisés du noyau aromatique (s_a)... [8].

2.6.2 Corrélations d'effets de solvants

Des corrélations, analogues dans leur forme à celles de Hammett, ont été proposées pour quantifier l'effet des solvants sur la réactivité [2] [8] [27].

■ La corrélation de Grünwald et Winstein [17] s'écrit :

$$\lg k = \lg k_0 + m Y \quad (90)$$

m est un paramètre caractéristique du substrat. Par convention, $m = 1$ pour le substrat de référence, à savoir le chlorure de *tert*-butyle (qui sera noté *tBu Cl*).

Y est le **pouvoir ionisant du solvant**, défini par la relation :

$$Y = \lg \frac{k(tBu Cl)}{k_0(tBu Cl)} \quad (91)$$

$k_0(tBu Cl)$ est la constante de vitesse de la réaction de référence, qui est la solvolysse du chlorure de *tert*-butyle à 25 °C dans un mélange $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 80 : 20$ (vol.).

$k(tBu Cl)$ est la constante de vitesse de la solvolysse de *tBu Cl* dans un autre solvant. Par définition, $Y = 0$ pour la réaction de référence du substrat de référence.

■ Une corrélation généralisant la précédente a été proposée par **Winstein, Grünwald et Jones** [33] :

$$\lg k = \lg k_0 + mY + \ell N \quad (92)$$

avec ℓ paramètre caractéristique du substrat,
 N pouvoir nucléophile du solvant.

Il convient de faire les deux remarques générales ci-après :

— il s'agit d'une corrélation multiparamétrique, ici à deux paramètres de base, Y et N . Des corrélations à trois paramètres ont été également proposées ;

— selon le choix du substrat et du solvant de référence, de nombreuses échelles pour ces paramètres peuvent être définies.

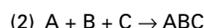
Nous partageons pleinement l'opinion de Reichardt [27] sur ce sujet : des corrélations plus complexes gagnent certes en précision, mais au prix d'une expérimentation très lourde pour les établir et d'une perte de généralité qui obère leur pouvoir heuristique.

2.6.3 Corrélation de Marcus-Grünwald

On considère la réaction élémentaire :



à laquelle est associée la réaction réelle ou hypothétique :



Grünwald [18] a fait l'hypothèse que l'enthalpie libre du système réactionnel est une fonction du second degré des coordonnées x et y du diagramme de Jencks-More O'Ferral (figure 1). Il en résulte la relation suivante :

$$\Delta_{1\ddagger}G^\circ = \Delta_{1\ddagger}G_0^\circ + \frac{1}{2}\Delta_1G^\circ + \frac{(\Delta_1G^\circ)^2}{16\Delta_{1\ddagger}G_0^\circ} - \frac{(\Delta_2G^\circ)^2}{16\Delta_{2\ddagger}G_0^\circ} \quad (93)$$

$\Delta_{1\ddagger}G_0^\circ$ est une *barrière cinétique intrinsèque*, obtenue lorsque $\Delta_1G^\circ = 0$, c'est-à-dire lorsque les produits de la réaction (1) sont identiques aux réactifs.

$\Delta_{2\ddagger}G_0^\circ$ est un *puits cinétique intrinsèque*, obtenu lorsque $\Delta_2G^\circ = 0$.

La théorie de Marcus-Grünwald constitue un guide précieux pour la compréhension du mécanisme intime des réactions et la maîtrise de leur sélectivité, y compris sur le plan stéréochimique [19].

2.6.4 Corrélation de Brønsted

La relation de Marcus-Grünwald n'est pas une relation linéaire entre $\Delta_{1\ddagger}G^\circ$ et Δ_1G° . Toutefois, on peut linéariser cette relation :

$$\Delta_{1\ddagger}G^\circ = \Delta_{1\ddagger}G_0^\circ + \rho\Delta_1G^\circ \quad (94)$$

avec $\rho = \frac{1}{2} + \frac{\overline{\Delta_1G^\circ}}{8\Delta_{1\ddagger}G_0^\circ}$

$\overline{\Delta_1G^\circ}$ est la valeur moyenne de Δ_1G° sur le domaine d'étude considéré.

On en déduit la relation de Brønsted (l'indice 1 a été supprimé) :

$$k = k_0 \left(\frac{K}{K_0} \right)^\rho \quad (95)$$

L'indice 0 dénote la réaction de référence.

On peut aussi déduire la relation de Brønsted des relations de Hammett, bien que celles-ci aient largement précédé celle-là :

$$\lg K = \lg K_0 + \rho_K \sigma \quad \text{et} \quad \lg k = \lg k_0 + \rho_k \sigma$$

Il vient :

$$k = k_0 \left(\frac{K}{K_0} \right)^\rho \quad \text{avec} \quad \rho = \rho_K / \rho_k$$

Exemple

Vigroux *et al.* [35] ont étudié l'hydrolyse du phényl-*N*-(phényl-sulfonyl) carbamate à 50 °C, catalysée par différents acides. Ils ont montré l'existence d'une relation linéaire entre $\lg(k_a / \rho)$ et $(pK_a + \lg \rho/q)$, de pente $\rho = 0,46$

On a donc :

$$\frac{k_a}{\rho} = \alpha \left(\frac{qK_a}{\rho} \right)^\rho$$

avec k_a constante de vitesse catalytique,

K_a constante de dissociation de l'acide,

ρ nombre de protons équivalents dans l'acide,

q nombre de positions équivalentes dans la base conjuguée.

Cette équation constitue une généralisation de la relation (95).

2.6.5 Corrélation de Polanyi

Il s'agit d'une corrélation linéaire entre enthalpies :

$$\Delta_{\ddagger}H^\circ - \Delta_{\ddagger}H_0^\circ = \rho(\Delta H^\circ - \Delta H_0^\circ) \quad (96)$$

Pour une famille de réactions dont l'entropie et l'entropie d'activation sont sensiblement constantes, cette relation conduit à la relation de Brønsted déjà vue.

2.6.6 Effet thêta

On considère une famille de réactions catalysées par le même catalyseur, ou bien une réaction donnée catalysée par une série de catalyseurs ou mise en œuvre dans une série de solvants, ou enfin une série de réactions homologues impliquant différents substituants sur un réactif.

Dans de telles séries, il arrive fréquemment que les variations de l'enthalpie d'activation soient compensées par celles de l'entropie d'activation, soit :

$$\Delta_{\ddagger}S^\circ = \Delta_{\ddagger}S_0^\circ + \Delta_{\ddagger}H^\circ/\theta \quad (97)$$

θ étant la **température isocinétique**.

On en déduit :

$$k = k_0 \exp \left[- \frac{\Delta_{\ddagger}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) \right] \quad (98)$$

À la température isocinétique $T = \theta$, toutes les constantes de vitesse de la série ont la même valeur ; cela signifie également que, dans un diagramme d'Arrhenius, les droites correspondant aux diverses réactions passent par un point commun.

3. Mécanismes réactionnels

La création d'un mécanisme réactionnel susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux peut se faire par **trois voies essentielles**, qui peuvent du reste se compléter l'une l'autre :

— on collecte les réactions élémentaires de la littérature mettant en œuvre des espèces présentes ou susceptibles d'être présentes dans le milieu réactionnel ;

— on dresse *a priori* une liste des espèces présentes ou susceptibles d'être présentes dans le milieu réactionnel et l'on considère systématiquement les réactions monomoléculaires puis bimoléculaires de ces espèces. Il est commode d'utiliser à cette fin une représentation matricielle [31] ;

— on définit une liste de *réactions génériques* et l'on applique systématiquement celles-ci aux réactifs. On obtient ainsi un mécanisme *primaire*. On choisit parmi les produits primaires un certain nombre d'entre eux, auxquels on applique à nouveau les réactions génériques. On obtient ainsi un mécanisme *secondaire*... Pour éviter l'explosion combinatoire du nombre de réactions, il est nécessaire de procéder à une *globalisation* de certaines espèces (§ 4.2.1).

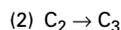
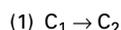
Une fois le mécanisme obtenu, on cherche à calculer les lois cinétiques associées à l'aide de deux techniques essentielles : l'**approximation de l'état quasi stationnaire**, d'une part, la **prise en compte de cas limites**, d'autre part. Ce type de calcul ne nécessite aucunement de connaître les valeurs numériques des constantes de vitesse.

3.1 Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)

L'idée qui est à la base du concept d'AEQS est la suivante. Si une espèce intermédiaire est très réactive, c'est-à-dire beaucoup plus réactive que les autres espèces présentes dans le milieu réactionnel, elle est, par voie de conséquence, en concentration faible par rapport à ces autres espèces. Sa vitesse nette de production doit donc être négligeable par rapport aux autres vitesses : en d'autres termes, la vitesse de disparition de cette espèce est peu différente de sa vitesse d'apparition. L'AEQS consiste à faire les calculs en admettant que cette vitesse nette est nulle, ou encore que les vitesses d'apparition et de disparition de l'intermédiaire très réactif sont égales.

L'AEQS peut être mise en œuvre de deux manières. Appliquée à tous les intermédiaires réactionnels, on l'appelle **approximation de Bodenstein** ; appliquée aux intermédiaires les plus réactifs, elle porte le nom d'**approximation de Semenov**.

La justification de ces approximations a été établie à l'aide de la *théorie des perturbations singulières* [11]. Nous expliciterons la théorie pour le mécanisme simple suivant :



On supposera que la réaction est mise en œuvre dans un réacteur continu agité isotherme, fonctionnant en régime permanent, afin de réduire le plus possible l'appareillage mathématique. Les vitesses de réaction ont pour expression :

$$r_1 = k_1 c_1 \text{ et } r_2 = k_2 c_2$$

Les vitesses nettes de production des trois espèces s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= -r_1 = -k_1 c_1 \\ R_2 &= r_1 - r_2 = k_1 c_1 - k_2 c_2 \\ R_3 &= r_2 = k_2 c_2 \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

L'AEQS consiste à poser :

$$R_2 = 0 \text{ soit } r_1 = r_2 \quad (100)$$

Le système (99) devient :

$$R_1 = -k_1 c_1, \quad c_2 = \frac{k_1}{k_2} c_1, \quad R_3 = k_1 c_1 \quad (101)$$

La solution rigoureuse (équations (99)) s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_1}{c_{1,0}} &= \frac{1}{1 + k_1 \tau} \\ \frac{c_2}{c_{1,0}} &= \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \\ \frac{c_3}{c_{1,0}} &= \frac{k_1 k_2 \tau^2}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

τ étant le temps de passage,

et la solution approchée (équation (101)) est :

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_1}{c_{1,0}} &= \frac{1}{1 + k_1 \tau} \\ \frac{c_2}{c_{1,0}} &= \frac{k_1}{(1 + k_1 \tau) k_2} \\ \frac{c_3}{c_{1,0}} &= \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau} \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

La comparaison des équations (102) et (103) montre que l'approximation est satisfaisante si :

$$\tau \gg 1/k_2 \quad (104)$$

La quantité $1/k_2$ est appelée **période d'induction** de la réaction. Il faut en outre que la concentration de C_2 soit négligeable par rapport à celle de C_1 :

$$c_2 \ll c_1 \text{ soit } k_2 \gg k_1 \quad (105)$$

Cette inégalité signifie que l'intermédiaire C_2 est beaucoup plus réactif que C_1 .

Nous allons maintenant appliquer la technique de calcul quasi stationnaire à divers exemples de mécanismes réactionnels, ce qui permettra à la fois d'en dresser une classification et d'obtenir les lois cinétiques qui ont servi de prototypes aux lois cinétiques expérimentales exposées dans l'article [J 1 100].

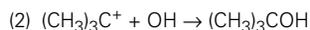
3.2 Réactions en séquence ouverte

Pour cette catégorie de réactions, les étapes réactionnelles au départ d'un centre actif donné n'aboutissent pas à reproduire ce centre actif.

En règle générale, dans les mécanismes en séquence ouverte, une réaction impose sa vitesse à la totalité des autres.

Exemple

L'hydrolyse du chlorure de *tert* butyle s'effectue selon le mécanisme suivant en séquence ouverte :



L'AEQS appliquée au carbocation supposé très réactif fournit la relation :

$$r_1' - r_1'' - r_2 = 0$$

Cette relation permet de calculer la concentration du carbocation et d'en déduire la vitesse de réaction :

$$r = k_2 [(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{OH}^-]$$

$$\text{soit : } r = \frac{k_1 k_2 [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}][\text{OH}^-]}{k_1' [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{OH}^-]}$$

On fait l'hypothèse :

$$k_2 [\text{OH}^-] \gg k_1' [\text{Cl}^-]$$

ce qui conduit à la loi de vitesse finale :

$$r = k_1' [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

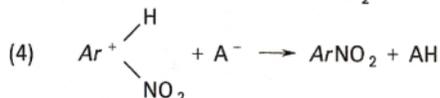
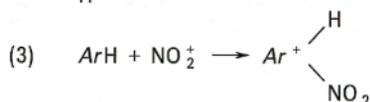
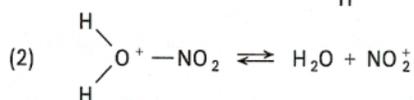
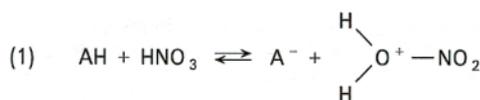
La réaction déterminante est la réaction (1) directe.

3.3 Catalyse homogène par un acide

La réaction de **nitration de composés aromatiques** :



est **catalysée par l'acide sulfurique**, noté AH, selon le mécanisme suivant :



Nous ferons trois hypothèses :

■ La réaction (1) est quasi équilibrée :

$$[\text{H}_2\text{O}^+\text{NO}_2] = K_{c1} \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} [\text{HNO}_3]$$

■ L'intermédiaire NO_2^+ est très réactif, de sorte que l'on peut lui appliquer l'AEQS :

$$r_2' - r_2'' - r_3 = 0$$

$$\text{soit : } [\text{NO}_2^+] = \frac{k_2' [\text{H}_2\text{O}^+\text{NO}_2]}{k_2'' [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}]}$$

■ La réaction déterminante est la réaction (3) :

$$r = k_3 [\text{ArH}][\text{NO}_2^+]$$

On obtient ainsi l'expression générale de la vitesse :

$$r = \frac{k_3 k_2' K_{c1}}{k_2'' [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}]} \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} [\text{HNO}_3] [\text{ArH}]$$

Nous considérons maintenant deux cas limites :

● en solution non aqueuse, en faisant l'hypothèse :

$$k_3 [\text{ArH}] \gg k_2'' [\text{H}_2\text{O}]$$

il vient :

$$r = k_2' K_{c1} \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} [\text{HNO}_3]$$

la réaction est d'ordre 0 par rapport au substrat aromatique ArH ;

● en solution aqueuse, en faisant l'hypothèse inverse :

$$k_2'' [\text{H}_2\text{O}] \gg k_3 [\text{ArH}]$$

on obtient :

$$r = k_3 K_{c2} K_{c1} \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-] [\text{H}_2\text{O}]} [\text{HNO}_3] [\text{ArH}]$$

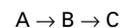
la réaction est d'ordre 1 par rapport au substrat aromatique.

Ces conclusions sont en accord avec l'expérience. La loi correspondante a été donnée en [J 1 100].

3.4 Catalyse hétérogène

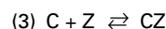
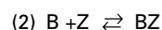
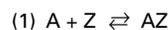
On trouvera dans les références [7] et [14] des indications sur le calcul de diverses lois cinétiques théoriques de la synthèse de l'ammoniac, tant pour des surfaces homogènes qu'hétérogènes, lois qui ont été prises comme support dans l'article [J 1 100] pour des propositions de lois cinétiques expérimentales.

Nous nous proposons ici d'établir la forme la plus simple de la **fonction φ de Langmuir-Hinshelwood** [J 1 100] dans le cas d'une réaction consécutive :



et d'en déduire des conclusions pour la sélectivité de telles réactions.

Nous considérons un mécanisme composé de trois étapes d'adsorption-désorption quasi équilibrées et de deux étapes réactionnelles irréversibles :



Désignons par $[\text{Z}]_0$ la concentration totale en sites actifs :

$$[\text{Z}]_0 = [\text{Z}] + [\text{AZ}] + [\text{BZ}] + [\text{CZ}]$$

Les étapes (1), (2) et (3) sont en quasi-équilibre :

$$[AZ] = K_{c1}[A][Z]$$

$$[BZ] = K_{c2}[B][Z]$$

$$[CZ] = K_{c3}[C][Z]$$

Introduisons la **fonction de Langmuir-Hinshelwood** :

$$\varphi = 1 + K_{c1}[A] + K_{c2}[B] + K_{c3}[C]$$

Il vient :

$$[AZ] = [Z]_0 \frac{K_{c1}[A]}{\varphi} \quad \text{et} \quad [BZ] = [Z]_0 \frac{K_{c2}[B]}{\varphi}$$

Les vitesses des étapes réactionnelles ont donc pour expressions :

$$r_4 = [Z]_0 \frac{k_4 K_{c1}}{\varphi} [A] \quad \text{et} \quad r_5 = [Z]_0 \frac{k_5 K_{c2}}{\varphi} [B]$$

La sélectivité maximale en l'intermédiaire B est obtenue lorsque $r_4 = r_5$, soit :

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_4 K_{c1}}{k_5 K_{c2}}$$

Si les constantes de vitesse k_4 et k_5 sont du même ordre de grandeur, mais si l'espèce A est beaucoup plus adsorbée que l'espèce B ($K_{c1} \gg K_{c2}$), la transformation de A en B peut être pratiquement quantitative jusqu'à des taux élevés de conversion de A.

3.5 Réactions en chaînes droites

Considérons le mécanisme suivant de **pyrolyse du néopentane** vers 500 °C :

- (1) $C_5H_{12} \rightarrow \bullet CH_3 + \bullet C_4H_9$
- (2) $\bullet C_4H_9 + C_5H_{12} \rightarrow C_4H_{10} + \bullet C_5H_{11}$
- (3) $\bullet C_5H_{11} \rightarrow \bullet CH_3 + C_4H_8$
- (4) $\bullet CH_3 + C_5H_{12} \rightarrow CH_4 + \bullet C_5H_{11}$
- (5) $\bullet CH_3 + C_4H_8 \rightarrow CH_4 + \bullet C_4H_7$
- (6) $\bullet C_4H_7 + C_5H_{12} \rightarrow C_4H_8 + \bullet C_5H_{11}$
- (7) $\bullet CH_3 + \bullet CH_3 \rightarrow C_2H_6$
- (8) $\bullet CH_3 + \bullet C_4H_7 \rightarrow C_5H_{10}$
- (9) $\bullet C_4H_7 + \bullet C_4H_7 \rightarrow C_8H_{14}$

Ce mécanisme comporte deux séquences fermées, constituées des réactions (3) et (4) d'une part, des réactions (5), (6) et (3) d'autre part.

Il ne s'agit toutefois pas d'une réaction catalytique caractérisée par un nombre total de centres actifs constant. Ici, le nombre de centres actifs (les radicaux libres) est réglé par le processus d'amorçage (1) et les réactions de terminaison (7), (8) et (9) et n'est pas modifié par les réactions (2) à (6).

L'AEQS appliquée globalement aux radicaux libres s'écrit :

$$2 k_1 [C_5H_{12}] = 2 k_7 [\bullet CH_3]^2 + 2 k_8 [\bullet CH_3][\bullet C_4H_7] + 2 k_9 [\bullet C_4H_7]^2$$

Les facteurs 2 correspondent au nombre de radicaux libres qui apparaissent ou disparaissent dans les réactions considérées.

On admettra l'approximation suivante, issue de la théorie cinétique des gaz :

$$k_8 = 2 (k_7 k_9)^{1/2}$$

Il vient :

$$k_1^{1/2} [C_5H_{12}]^{1/2} = k_7^{1/2} [\bullet CH_3] + k_9^{1/2} [\bullet C_4H_7]$$

Nous allons maintenant faire l'hypothèse de **chaînes longues**, c'est-à-dire l'AEQS pour les radicaux libres déterminants $\bullet CH_3$ et $\bullet C_4H_7$, en ne tenant compte que des réactions de propagation (3) à (6) :

— pour $\bullet CH_3$: $r_3 - r_4 - r_5 = 0$;

— pour $\bullet C_4H_7$: $r_5 - r_6 = 0$.

On en déduit notamment :

$$[\bullet C_4H_7] = \frac{k_5 [C_4H_8]}{k_6 [C_5H_{12}]} [\bullet CH_3]$$

À l'aide de l'AEQS globale, on peut calculer :

$$[\bullet CH_3] = \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} [C_5H_{12}]^{1/2} \left(1 + \left(\frac{k_9}{k_7} \right)^{1/2} \frac{k_5 [C_4H_8]}{k_6 [C_5H_{12}]} \right)^{-1}$$

La vitesse de formation du méthane est tout simplement celle de la réaction (4), soit :

$$r = k_3 [\bullet CH_3][C_5H_{12}]$$

$$r = k_3 \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} [C_5H_{12}]^{3/2} \left(1 + \left(\frac{k_9}{k_7} \right)^{1/2} \frac{k_5 [C_4H_8]}{k_6 [C_5H_{12}]} \right)^{-1}$$

Cette loi est une variante un peu simplifiée de celle qui a été donnée en [J 1 100]. Elle montre l'influence auto-inhibitrice de l'isobutène formé par la réaction et l'influence inhibitrice de l'isobutène ajouté au mélange réactionnel.

3.6 Réactions en chaînes à branchements dégénérés

Considérons le mécanisme suivant d'**oxydation de l'éthanal** à basse température, vers 300 °C :

- (1) $CH_3CHO \rightarrow 2$ radicaux libres
- (2) $CH_3\dot{C}O + O_2 \rightarrow CH_3\dot{C}O_3$
- (3) $CH_3\dot{C}O_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO_3H + CH_3\dot{C}O$
- (4) $2CH_3\dot{C}O_3 \rightarrow$ produits
- (5) $CH_3CO_3H \rightarrow 2$ radicaux libres

La réaction est une réaction en chaînes propagées par les réactions (2) et (3). Si les chaînes sont longues, le produit principal de la réaction est le peroxyde CH_3CO_3H . Dès qu'une quantité suffisante de peroxyde s'est formée, le processus de *branchement dégénéré* (5) devient compétitif avec l'amorçage (1) : il s'ensuit une **autoaccélération de la réaction**.

L'AEQS globale s'écrit :

$$2 k_1 [CH_3CHO] + 2 k_5 [CH_3CO_3H] = 2 k_4 [CH_3\dot{C}O_3]^2$$

La vitesse de réaction a pour expression :

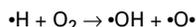
$$r = k_3 [CH_3\dot{C}O_3][CH_3CHO]$$

soit :

$$r = k_3 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2} \left(1 + \frac{k_5 [CH_3CO_3H]}{k_1 [CH_3CHO]} \right)^{1/2}$$

La formation de peroxydes est donc susceptible d'entraîner l'emballement des réactions, ce qui peut conduire à des explosions ou au phénomène de cliquetis dans les moteurs.

L'emballement des réactions peut être également provoqué par des réactions de branchement direct, telles que :



qui entraînent une multiplication des radicaux libres. Enfin, dans le cas de réactions exothermiques, si l'élimination de la chaleur dégagée n'est pas suffisante, cela entraîne une augmentation de la température et, par conséquent, un accroissement de vitesse.

En général, toutes ces causes doivent être prises en compte pour l'explication et la modélisation de ces phénomènes.

4. Cinétique informatique

Un panorama des applications de l'informatique à la cinétique chimique a été dressé par l'auteur en 1983 [12]. Une dizaine d'années plus tard, les anciens logiciels ont été améliorés et généralisés ; de nouveaux logiciels sont apparus, en particulier dans le domaine de l'intelligence artificielle, et de puissantes méthodes mathématiques ont été adaptées à la cinétique [32]. Il faut dire que ces progrès touchent pour l'instant essentiellement les réactions radicalaires en phase gazeuse, mais une extension à la catalyse hétérogène et aux réactions hétérogènes (dépôt de solides à partir de gaz par exemple) commence à poindre.

Le traitement informatique d'un problème cinétique comporte quatre phases principales :

- création d'un modèle détaillé de la réaction ;
- réduction éventuelle du modèle pour diminuer les temps de calcul ;
- simulation du modèle détaillé ou du modèle réduit, dans les conditions opératoires de l'étude ;
- identification du modèle cinétique par confrontation aux résultats expérimentaux.

Pour illustrer cette approche, nous présenterons quelques indications sur des logiciels mis au point en vue de simuler les réactions de pyrolyse, d'oxydation et de combustion en phase gazeuse de substances organiques.

4.1 Élaboration d'un modèle détaillé de réaction

Un modèle détaillé de réaction comporte trois éléments essentiels :

- une liste de réactions ;
- les données thermochimiques des espèces qui sont impliquées dans ces réactions ;
- les données cinétiques des réactions elles-mêmes.

4.1.1 Création du mécanisme

Un mécanisme réactionnel détaillé comprend deux parties :

- une **base de réactions élémentaires** de la littérature ;
- un **mécanisme exhaustif** créé par un générateur qui applique systématiquement un ensemble bien défini de *réactions génériques* aux réactifs de départ.

Bien entendu, la base de réactions et le générateur échangent des espèces chimiques.

La figure 2 présente l'algorithme de création d'un mécanisme primaire exhaustif.

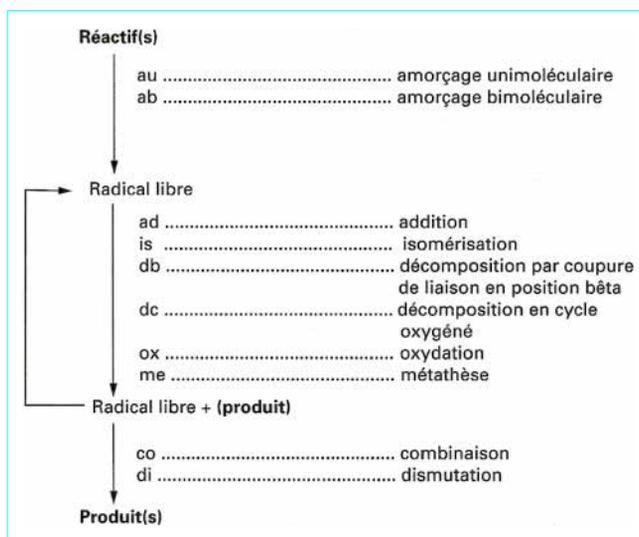


Figure 2 – Algorithme de génération d'un mécanisme primaire exhaustif d'oxydation d'un alcane

Des exemples de réactions génériques correspondant à l'oxydation de l'isooctane sont donnés sur la figure 3. L'algorithme est itératif, puisque les radicaux libres $\bullet\text{R}$ nouveaux doivent subir toutes les réactions génériques : le mécanisme final est donc exhaustif.

4.1.2 Données thermochimiques

Pour les espèces figurant dans la base de réactions, les données thermochimiques proviennent de la littérature et sont rassemblées dans une **base de données**.

Pour les autres espèces, les données sont évaluées à l'aide de la **méthode de Benson** [4] [23].

Dans le **logiciel THERGAS** [23], les formules développées des molécules et des radicaux libres sont introduites à l'aide d'une notation linéaire [13] [24]. Le logiciel calcule de manière complètement automatique les deux jeux de sept coefficients NASA nécessaires pour obtenir les grandeurs thermodynamiques à toute température entre 300 et 5 000 K. Ces coefficients sont compatibles avec le logiciel de simulation CHEMKIN [10].

4.1.3 Données cinétiques

Les données cinétiques de la base de réactions proviennent de la littérature. Celles du mécanisme générique sont estimées par les méthodes de la cinétique thermochimique [4] [5] d'une part, et par des corrélations empiriques entre réactivité et structure d'autre part.

Pour simplification, les atomes H du squelette carboné ne sont pas représentés

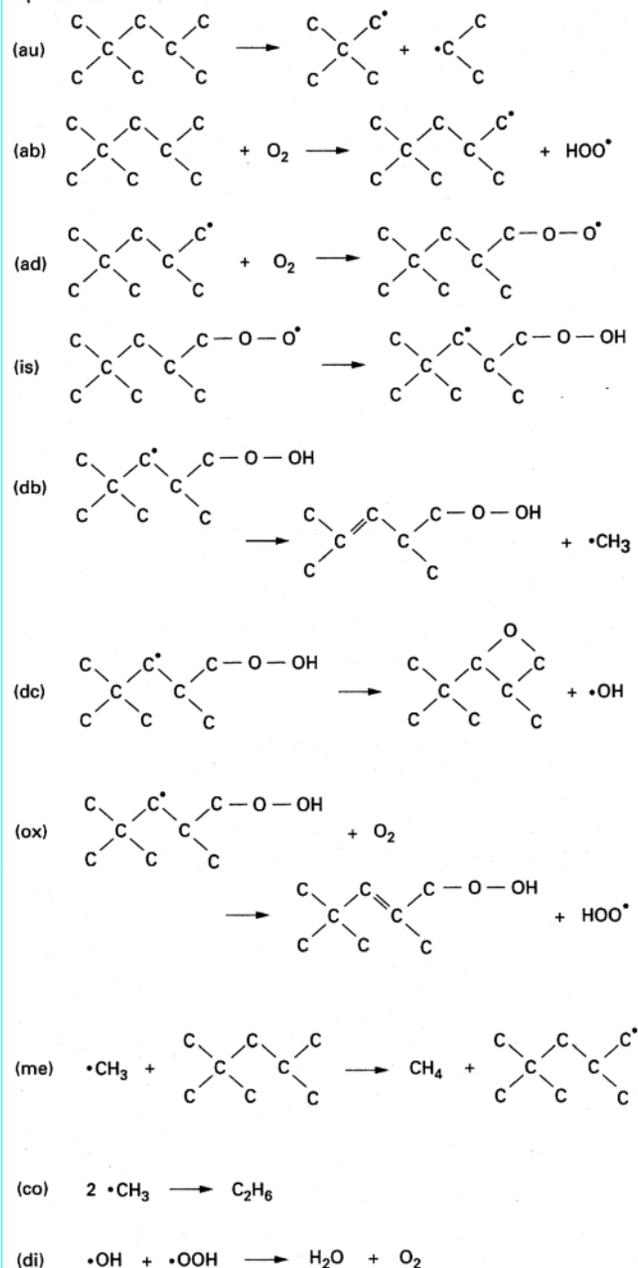


Figure 3 – Réactions génériques servant à créer un mécanisme primaire exhaustif : exemple de l'oxydation de l'isooctane (carburant d'indice d'octane recherche IOR = 100)

4.2 Réduction du modèle

Le nombre d'équations du bilan de matière est très exactement égal au nombre d'espèces mises en jeu dans le mécanisme réactionnel. C'est donc ce nombre qu'il s'agit de réduire en

premier. On peut envisager de réduire la taille du mécanisme *a priori*, lors de sa conception même, ou *a posteriori*.

4.2.1 Globalisation d'espèces

Cette technique consiste à rassembler en un seul *pseudo-composé* toutes les espèces ayant une certaine similitude chimique et cinétique.

Exemple

On a vu dans le paragraphe 3.6 l'importance des peroxydes sur le plan cinétique. Si l'on privilégie cet aspect des choses au détriment de la chimie, on peut ainsi fortement réduire le nombre des espèces, en désignant par exemple le second hydroperoxyde de la figure 3, produit par la réaction (ox), et tous les isomères, par la formule $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OOH}$.

4.2.2 Règles $\beta\mu$

Les règles $\beta\mu$ de Goldfinger, Letort et Niclauss [20] distinguent les radicaux libres de type β , qui réagissent exclusivement dans des réactions bimoléculaires, des radicaux de type μ , susceptibles de se décomposer aussi monomoléculairement. Si l'on fait l'hypothèse que les radicaux μ subissent préférentiellement des réactions monomoléculaires et pas de réactions bimoléculaires, il s'ensuit une réduction drastique du nombre de réactions.

4.2.3 Réactions négligeables

Une réaction est négligeable si, lorsqu'on annule sa constante de vitesse, on n'observe aucune modification des résultats calculés. On peut donc ne pas tenir compte de cette réaction.

4.2.4 Techniques quasi stationnaires

Diverses techniques de réduction, reposant plus ou moins sur l'approximation de l'état quasi stationnaire, ont été proposées dans la littérature [22] [26] [29].

4.2.5 Conclusion

Toutes ces méthodes de réduction partent d'un mécanisme détaillé, voire exhaustif en un certain sens, pour arriver au modèle réduit qui est validé par comparaison avec le modèle détaillé. Elles sont donc très différentes en leur essence des modèles simplifiés écrits *a priori* et identifiés par confrontation à des résultats expérimentaux. Les premiers conservent un caractère fondamental incontestable, tandis que les seconds peuvent être qualifiés d'empiriques.

4.3 Simulation

Les espèces et les réactions chimiques, les données thermo-chimiques et cinétiques, qui constituent le modèle réactionnel, sont traduites automatiquement dans un formalisme compatible avec les logiciels d'application de CHEMKIN. Il est possible de simuler à l'aide de ces logiciels des réactions en phase gazeuse se déroulant en réacteur fermé, en réacteur continu agité, en réacteur piston, dans une flamme laminaire prémélangée et dans un tube à ondes de choc. Des réactions hétéro-homogènes peuvent également être simulées en réacteur continu agité et dans le cas d'un disque rotatif.

4.4 Identification du modèle

La comparaison des résultats calculés à partir du modèle et des valeurs expérimentales montre inéluctablement des écarts, qu'il peut être nécessaire de réduire en procédant à l'ajustement de quelques paramètres cinétiques, convenablement choisis, dans les limites des marges d'erreur associées à leurs valeurs nominales.

4.4.1 Analyse de sensibilité

On définit le **coefficient de sensibilité** de l'espèce j par rapport à la réaction i par la relation :

$$\sigma_{ji} = \frac{\Delta c_j / c_j}{\Delta k_i / k_i}$$

Δc_j est la variation de la concentration c_j calculée, résultant d'une variation Δk_i de la constante de vitesse k_i .

En admettant que les réactions négligeables ont été éliminées, on peut classer les réactions restantes en deux grandes catégories :

- les **réactions non déterminantes**, pour lesquelles les coefficients σ_{ji} sont faibles, par exemple $|\sigma_{ji}| < 0,05$ pour $\Delta k_i = k_i$;
- les **réactions déterminantes** qui constituent le reliquat. Les constantes de vitesse à ajuster seront donc choisies parmi celles-ci.

Il est concevable que les résultats des calculs conduits à l'aide du modèle dépendent en fait non des constantes de vitesse déterminantes $k_1, k_2, k_3 \dots$ prises individuellement, mais de groupements de ces constantes $k_1^{\alpha_1} k_2^{\alpha_2} k_3^{\alpha_3} \dots$. Si une telle situation se présente, l'optimisation peut se poursuivre indéfiniment. Turanyi [32] a proposé une méthode de détection de ces groupements de paramètres et des coefficients $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ correspondants, fondée sur l'analyse en composantes principales de la *matrice de sensibilité*.

On trouve également dans cet article une revue des méthodes de calcul et d'utilisation des coefficients de sensibilité.

4.4.2 Analyse des vitesses

L'analyse des vitesses fournit également un guide précieux pour choisir les constantes de vitesse à ajuster. Elle permet en effet de

comparer les vitesses nettes de disparition ou de formation d'une espèce donnée et de déceler les réactions en quasi-équilibre.

4.4.3 Ajustement des paramètres cinétiques

On ajustera bien entendu exclusivement des paramètres déterminants et indépendants. On tiendra le plus grand compte de la morphologie du mécanisme, mise en évidence par l'analyse des vitesses mais aussi par la théorie des mécanismes réactionnels.

On peut envisager de recourir à une technique d'optimisation d'une fonction d'écarts, du type *somme de carrés d'écarts* pondérés ou non. On trouvera une mise à jour sur les techniques d'optimisation dans un ouvrage récent [25].

5. Conclusion

Dans ce chapitre *Cinétique chimique générale* ont été proposées deux méthodologies de la modélisation cinétique de la réaction chimique.

Dans le premier article [J 1 100] *Cinétique expérimentale*, la construction d'un schéma réactionnel est réalisée à partir de l'analyse cinétique de résultats expérimentaux. Des lois cinétiques empiriques sont alors attribuées à chacune des réactions et sont identifiées par confrontation aux valeurs expérimentales. Cette méthode est susceptible en principe d'être mise en œuvre pour n'importe quelle catégorie de système réactif.

Dans ce second article [J 1 110] *Réactions élémentaires et mécanismes réactionnels*, l'approche de la modélisation cinétique revêt un caractère beaucoup plus fondamental, puisqu'elle s'appuie sur les acquis de la théorie de l'état de transition. Il est ainsi possible d'identifier les principaux facteurs cinétiques qu'il convient de contrôler lors de l'expérimentation, d'obtenir la forme mathématique des lois cinétiques élémentaires et d'estimer les ordres de grandeur des paramètres qui figurent dans les lois.

Les différentes méthodes d'obtention des mécanismes réactionnels et des données numériques associées ont été exposées. Les lois cinétiques sont déduites des mécanismes, dans les cas favorables, à l'aide de l'approximation de l'état quasi stationnaire. Dans les cas plus compliqués, il est nécessaire de recourir aux techniques de la cinétique informatique en plein essor.

Cinétique chimique générale

Modélisation mécanistique

par **Guy-Marie CÔME**

Professeur à l'Université Henri Poincaré – Nancy I

Directeur de Recherche au Département de Chimie Physique des Réactions, associé au Centre National de la Recherche Scientifique, à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (ENSIC) et à l'Université Henri Poincaré – Nancy I

Références bibliographiques

- [1] ALBERTY (R. A.). – *Physical Chemistry*. 7^e éd., Wiley (1987).
- [2] BAMFORD (C. H.), TIPPER (C. F. H.) et COMPTON (R. G.). – *Comprehensive chemical kinetics*. Elsevier, 33 volumes parus, (1994).
- [3] BARIN (I.). – *Thermochemical data of pure substances. Partie I (Ag-Kr), Partie II (La-Zr)* VCH (1993).
- [4] BENSON (S. W.). – *Thermochemical kinetics*. 2^e édition, Wiley (1976).
- [5] BLOCH-MICHEL (V.). – *Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse*. Thèse, Nancy (1995).
- [6] BOUDART (M.). – *Kinetics of chemical processes*. Prentice Hall (1968).
- [7] BOUDART (M.) et DJEGA-MARIADASSOU (G.). – *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*. Masson (1982).
- [8] CHAPMAN (N. B.) et SHORTER (J.) Eds. – *Correlation analysis in chemistry : recent advances*. Plenum (1978).
- [9] CHASE (M. W. Jr.), DAVIS (C. A.), DOWNEY (J. R. Jr.), FRURIP (D. J.), McDONALD (R. A.) et SYVERUD (A. N.). – *JANAF thermochemical tables*. 3^e éd. *Partie I (Al-Co) Partie II (Cr-Zr)*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 84, Suppl. n° 1, (1986).
- [10] CHEMKIN (Progiciel de simulation des réactions chimiques). – SANDIA National Laboratories Computational Mechanics Department.
- [11] CÔME (G. M.). – *Radical reaction mechanisms. Mathematical theory*. J. Phys. Chem., 81, p. 2560, (1977).
- [12] CÔME (G. M.). – *The use of computers in the analysis and simulation of complex reactions*. BAMFORD *et al.*, vol. 24, p. 249, Elsevier (1983).
- [13] CÔME (G. M.), MULLER (C.), CUNIN (P. Y.) et GRIFFITHS (M.). – *A linear chemical notation*. Comp. & Chem., 8, p. 233, (1984).
- [14] CORNET (D.). – *Catalyse hétérogène [J1251]*, Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur sept. 1992.
- [15] DEMORE (W. B.), SANDER (S. P.), GOLDEN (D. M.), MOLINA (M. J.), HAMPSON (R. F.), KURYLO (M. J.), HOWARD (C. J.) et RAVISHANKARA (A. R.). – *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*. NASA, Jet Propulsion Laboratory, Caltech, Pasadena, California, (1990).
- [16] DOMINÉ (F.), MARQUAIRE (P. M.), MULLER (C.) et CÔME (G. M.). – *Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures*. Computer Modeling Energy and Fuels, 4, p. 2, (1990).
- [17] GRÜNWARD (E.) et WINSTEIN (S.). – *The correlation of solvolysis rates*. J. Am. Chem. Soc., 70, p. 864, (1948).
- [18] GRÜNWARD (E.). – *Structure-energy relations, reaction mechanism, and disparity of progress of concerted reaction events*. J. Am. Chem. Soc., 107, p. 125, (1985).
- [19] JENCKS (W. P.). – *A primer for the BEMA HAPOTHLE. An empirical approach to the characterization of changing transitionstate structures*. Chemical Reviews, 85, p. 511, (1985).
- [20] LAIDLER (K. J.). – *Chemical Kinetics*. 3^e éd., Harper Collins (1987).
- [21] MAAS (U.) et POPE (S. B.). – *Simplifying chemical kinetics : intrinsic low-dimensional manifold in composition space*. Comb. & Flame, 88, p. 239, (1992).
- [22] MILLS (I.), CVITAS (T.), HOMAN (K.), KALLAY (N.) et KUCHITSU (K.). – *International union of pure and applied chemistry : quantities, units and symbols in physical chemistry*. 2^e éd., Blackwell (1993).
- [23] MULLER (C.), BLOCH-MICHEL (V.), SCACCHI (G.) et CÔME (G. M.). – *THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase*. J. Chim. Phys., 92, p. 1154-1178, (1995).
- [24] MULLER (C.), SCACCHI (G.) et CÔME (G. M.). – *A compiler for a linear chemical notation*. Computers Chem., 15, p. 337-342, (1991).
- [25] PENOT (J. P.). – *New methods in optimization and their industrial uses*. Birkhäuser (1989).
- [26] PETERS (N.) et ROGG (P.). – *Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems*. Springer Verlag (1993).
- [27] REICHARDT (C.). – *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 2^e édition, VCH (1988).
- [28] REID (R. C.), PRAUSNITZ (J. M.) et POLING (B. E.). – *The properties of gases and liquids*. 4^e éd. McGraw-Hill, (1987).
- [29] REVEL (J.), BOETTNER (J. C.), CATHONNET (M.) et BACHMAN (J. S.). – *Derivation of a global chemical kinetic mechanism for methane ignition and combustion*. J. Chim. Phys. 91, p. 365, (1994).
- [30] *TRC thermodynamic tables*. Thermodynamics Research Center. The Texas A & M University System. College Station.
- [31] TSANG (W.). – *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part V. Propene*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, p. 221, (1991).
- [32] TOMLIN (A. S.), TURANYI (T.) et PILLING (M. J.). – *Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms*. À paraître dans : Comprehensive Chemical Kinetics Series, Elsevier.
- [33] WINSTEIN (S.), GRÜNWARD (E.) et JONES (H. W.). – *The correlation of solvolysis rates and the classification of solvolysis reactions into mechanistic categories*. J. Am. Chem. Soc., 73, p. 2700, (1951).
- [34] ZOULALIAN (A.). – *Transferts de matière et de chaleur au sein de particules interactives poreuses. I. Cas des catalyseurs [J1300]* Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur sept. 1989.
- [35] VIGROUX (A.), BERGON (M.), BERGONZI (C.) et TISNES (P.). – *A general acid-catalyzed anion breakdown associated with an E1cB reaction in the hydrolysis of Aryl N - (substituted phenylsulfonyl) carbamates*. J. Am. Chem. Soc., 116, p. 11787 à 11796, (1994).