
Mécanismes réactionnels et cinétique chimique

Michel Soustelle

Après un rappel des bases de la cinétique chimique et des mécanismes réactionnels, cet ouvrage étudie la modélisation des étapes élémentaires en milieu gazeux et en milieux condensés liquide et solide ainsi que les réactions élémentaires interphases : ces différentes méthodes permettent de déterminer la réactivité d'une étape élémentaire, l'expression du coefficient de vitesse et ses variations avec la température.

Mécanismes réactionnels et cinétique chimique développe ensuite trois domaines importants pouvant conduire à des régimes pseudo-stationnaires : les réactions en chaîne, les catalyses homogène ou hétérogène et les réactions hétérogènes stoechiométriques.

Enfin, il analyse certains régimes non pseudo-stationnaires tels que les combustions et les explosions thermiques.

L'auteur

Ingénieur INPG, agrégé de chimie, docteur es sciences, Michel Soustelle est professeur émérite à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Il a enseigné la cinétique chimique du premier au troisième cycle tout en menant une carrière de chercheur dans cette discipline.

hermes
Science
— publications —

www.hermes-science.com

978-2-7462-3003-3



TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1. Etablissement et résolution d'un mécanisme de réaction	13
1.1. Les différentes familles de mécanismes réactionnels	13
1.2. Les différentes catégories d'étapes élémentaires	14
1.2.1. Ruptures homolytiques d'une liaison	14
1.2.2. Ruptures hétérolytiques d'une liaison	14
1.2.3. Dissociations des ions	15
1.2.4. Réactions radicalaires	15
1.2.5. Réactions ion-molécule	15
1.2.6. Réactions entre ions	17
1.2.7. Réactions d'interface	18
1.2.8. Réaction entre éléments de structure à l'état solide	19
1.2.9. Réactions entre espèces adsorbées et défauts ponctuels	19
1.3. Etablissement d'un mécanisme réactionnel	20
1.3.1. Méthodologie	20
1.3.2. Règle n° 1 : loi d'élimination des intermédiaires	21
1.3.3. Règle n° 2 : règle du moindre changement de structure (une seule liaison concernée)	22
1.3.4. Règle n° 3 : règle de la plus grande simplicité des réactions élémentaires (biomoléculaires)	23
1.3.5. Règle n° 4 : règle de la mise en cause d'un seul saut à l'état solide	23
1.3.6. Règle n° 5 : loi de microréversibilité	24

1.4. Recherche du mécanisme : les intermédiaires réactionnels	24
1.4.1. Filiation réactionnelle : les produits primaires et non primaires	25
1.4.2. Les intermédiaires labiles	28
1.5. Retour sur les régimes cinétiques et les lois cinétiques	30
1.5.1. Les régimes à une étape déterminante	30
1.5.2. Les régimes à plusieurs étapes déterminantes	31
1.5.3. Les régimes pseudo-stationnaires	31
1.5.4. Les relations entre la forme de l'équation de vitesse et la présence de certaines étapes élémentaires	32
1.6. Les tests expérimentaux	32
1.6.1. Les méthodologies expérimentales	33
1.6.2. Test de pseudo-stationnarité	36
1.6.3. Recherche de l'unicité de fonction d'espace du mécanisme ou test du ϕE	37
1.7. Recherche de la forme de la loi de vitesse	38
1.7.1. Recherche de l'influence des concentrations	39
1.7.2. Recherche de l'influence de la température	41
 Chapitre 2. La théorie du complexe activé en phase gaz	 45
2.1. Notions d'énergétique moléculaire, énergies d'ensembles d'atomes	45
2.1.1. Energie d'un groupe de deux atomes	45
2.1.2. Energie d'un nombre pair d'atomes	48
2.1.3. Energie d'un nombre impair d'atomes	49
2.2. Réactions biomoléculaires en phase gaz	49
2.2.1. Postulat du choc moléculaire activé	50
2.2.2. Surface d'énergie potentielle	51
2.2.3. Chemin de réaction et « bille » équivalente	53
2.2.4. Expression absolue de la vitesse	55
2.2.5. Fonctions de partition du complexe activé	58
2.2.6. Evaluation du facteur préexponentiel	60
2.2.7. Energies d'activation	61
2.2.8. Unités et autres formes du coefficient de vitesse	65

2.3. Réactions monomoléculaires en phase gaz	66
2.4. Réactions élémentaires photochimiques	71
2.4.1. Loi qualitative de Grotthus et Draper	72
2.4.2. Chemins énergétiques de dissociation des molécules	73
2.4.3. Loi quantitative d'Einstein	74
2.4.4. Influence de la température sur les réactions photochimiques	75

Chapitre 3. Modélisation des réactions élémentaires

en phases condensées	77
3.1. Réactions élémentaires en phase liquide	77
3.1.1. Expression générale de la vitesse d'une étape élémentaire en milieu liquide, loi de Brønstedt et Bjerrum	78
3.1.2. Influence de l'environnement	80
3.1.3. Comparaison des vitesses en solution et en phase gaz	81
3.1.4. Réactions entre ions en solution diluée	83
3.1.5. Réactions en solutions concentrées, facteur d'acidité	87
3.2. Réactions élémentaires à l'état solide	93
3.2.1. Energie potentielle d'un solide	93
3.2.2. Chemin de réaction	93
3.2.3. Vitesse d'un saut élémentaire	95
3.2.4. Diffusion dans les solides	97
3.3. Réactions interphases	101
3.3.1. Interfaces gaz-solide : adsorption, désorption	101
3.3.2. Interfaces solide-solide, notion d'épitaxie	102
3.4. Réactions électrochimiques	105
3.4.1. Définition	105
3.4.2. Réactivité d'une réaction électrochimique	106
3.4.3. Inégalité de DeDonder-Pourbaix	107
3.4.4. Courbes de polarisation	107
3.4.5. Equation de la courbe de polarisation	110
3.5. Conclusion	115

Chapitre 4. Cinétique des réactions en chaîne	117
4.1. Définitions des réactions en chaîne	117
4.2. Caractéristiques cinétiques des réactions en chaîne	118
4.3. Classification des réactions en chaîne	119
4.3.1. Réactions en chaîne droites ou non ramifiées	119
4.3.2. Réactions à ramifications directes.	120
4.3.3. Réactions à ramifications indirectes (ou dégénérées au sens large)	121
4.4. Les séquences d'une réaction en chaîne	121
4.4.1. Initiation d'une réaction en chaîne	122
4.4.2. Propagation d'une réaction en chaîne	123
4.4.3. Rupture des chaînes	125
4.4.4. Ramification d'une réaction en chaîne.	125
4.5. Etude cinétique des réactions en chaîne droites ou non ramifiées.	126
4.5.1. Longueur moyenne des chaînes	126
4.5.2. Expression de la vitesse de réaction	130
4.5.3. Calcul de la vitesse et de la longueur moyenne des chaînes dans un réacteur	131
4.5.4. Variation de la vitesse de réaction avec la température . . .	137
4.5.5. Permanence du régime pseudo-stationnaire et consommation des réactants.	138
4.6. Etude cinétique des réactions en chaîne à ramifications directes	139
4.6.1. Représentation simplifiée des réactions à ramifications directes	140
4.6.2. Longueur moyenne des chaînes. Condition d'apparition d'un régime pseudo-stationnaire	142
4.6.3. Exemple d'une réaction en chaîne à ramification linéaire et rupture linéaire dans la masse.	144
4.6.4. Exemple de calcul des grandeurs liées à une réaction en chaîne ramifiée.	146

Chapitre 5. Catalyse et réactions catalysées	151
5.1. Catalyse homogène	152
5.1.1. Catalyse acide-base spécifique par les ions H^+ et OH^- . . .	153
5.1.2. Catalyse acido-basique généralisée	155
5.1.3. Catalyse par les acides de Lewis	157
5.1.4. Catalyse d'oxydo-réduction	159
5.1.5. Réactions autocatalytiques	160
5.1.6. Catalyse enzymatique	160
5.2. Réactions à catalyse hétérogène	163
5.2.1. Les lois expérimentales en catalyse hétérogène	164
5.2.2. Structure du mécanisme de l'action catalytique hétérogène.	165
5.2.3. Cinétique de l'acte catalytique.	166
5.2.4. Exemple de cinétique d'une catalyse sur support poreux.	173
5.2.5. Influence de l'aire du catalyseur, empoisonnement.	180
5.3. Réaction gaz solide conduisant à un gaz	180
5.4. Conclusion sur la catalyse	181
 Chapitre 6. Cinétique des réactions hétérogènes stœchiométriques.	 183
6.1. Réactions étudiées.	183
6.2. Les lois observées en cinétique des réactions hétérogènes.	185
6.2.1. Les courbes « degré d'avancement-temps » et « vitesse-degré d'avancement »	185
6.2.2. Les variations de la vitesse avec les variables intensives	187
6.2.3. L'influence de la forme et des dimensions du solide réactant	188
6.3. Le modèle global à deux processus	188
6.4. La loi du ϕE	190
6.5. Modélisation morphologique de la fonction d'espace de croissance	191
6.5.1. Les hypothèses de la modélisation morphologique	191

6.5.2. Les deux types de modèle à un ou deux processus	194
6.5.3. Recherche expérimentale du type de modèle morphologique	207
6.6. Le processus de germination	208
6.6.1. Description du processus de germination	208
6.6.2. La thermodynamique de la germination	209
6.6.3. Le mécanisme de germination	213
6.6.4. La vitesse de germination	216
6.6.5. La fréquence et la fréquence surfacique de germination	219
6.7. Modèles physico-chimiques de croissance	220
6.8. Conclusion sur les réactions hétérogènes	222
Chapitre 7. Cinétiques de régimes non pseudo-stationnaires	225
7.1. Régimes pseudo-stationnaires partiels	226
7.2. Loi paralinéaire d'oxydation des métaux	228
7.3. Emballement et inflammation thermique des réactions.	232
7.4. Inflammation chimique des mélanges gazeux	233
7.4.1. Chaînes ramifiées avec ramification linéaire et rupture linéaire dans la masse.	233
7.4.2. Chaînes ramifiées avec ramification linéaire, rupture linéaire dans la masse et hétérogène sur les parois	235
Annexe 1. Notation de Kröger pour les éléments de structure.	241
Annexe 2. Eléments de thermodynamique microscopique	245
A2.1. Distribution de molécules entre différents états d'énergie.	245
A2.2. Fonctions de partition	248
A2.3. Degré de liberté d'une molécule.	250
A2.4. Fonctions de partition élémentaires	251
A2.4.1. Fonction de partition de vibration	251
A2.4.2. Fonction de partition de rotation	251
A2.4.3. Fonction de partition de translation	252

A2.4.4. Ordre de grandeur des fonctions de partition.	252
A2.5. Expression des fonctions thermodynamiques	
à partir des fonctions de partition	253
A2.5.1. Energie interne	253
A2.5.2. Entropie.	254
A2.5.3. Energie libre	254
A2.6. Constante d'équilibre et fonctions de partition.	254
Annexe 3. Fréquences de vibration du complexe activé	257
Notations et symboles.	263
Index.	271