

LC5 : Aspects cinétiques de la réactivité en chimie

Biblio Fosset PCSI : cinétique formelle

Fosset PC : Contrôle cinétique de charge et orbitalaire, catalyse

Chaque et Volatron : Aspect orbitalaire de la réactivité

Scacchi : Tout

Cours de Martin sur la théorie de l'état de transition ici

Cours de Martin sur les réacteurs ici

Guisnet : Réacteurs ouverts

Mostafavi : Tout

NTA vert : OF pour le contrôle cin orbitalaire, comme chaq et vol

TI J1250 V3 Cat hétérogène-mode d'action des catalyseurs

TI J1255 V2 Cat hétérogène exemples concrets

Contents

1	Contrôle thermodynamique / Contrôle cinétique	1
2	Théorie de l'état de transition	2
3	Cinétique formelle	2
4	Mécanistique	2
5	Cinétique en réacteur ouvert	3
6	Catalyse hétérogène	3

1 Contrôle thermodynamique / Contrôle cinétique

régiosélectivité, choix des conditions opératoires Clayden p264, Vollhardt p616, Fosset PC chap réactivité, ICO, orbimol, simulations

Niveau L2

1. Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

(a) Produit cinétique, produit thermodynamique

(b) Optimisation de la sélectivité

i. Influence du temps

ii. Influence de la température

2. Modélisation de la sélectivité sous contrôle cinétique Equation de Klopman-Salem

(a) Réaction sous contrôle stérique ICO p144 : L-sélectride ou NaBH₄ ou p 645

(b) Réaction sous contrôle orbitalaire ICO p240

(c) Réaction sous contrôle de charge : Addition d'un organomagnésien sur une alpha-énone (Grüber p429, simulations Raphaël) ou O vs C-alkylation (Fosset p838)

Ouverture : HSAB

2 Théorie de l'état de transition

effet cinétique isotopique, relation de Bjerrum, échange de ligands

Niveau L3

Clayden, Burrows, Scacchi, Housecroft, Atkins, Leçon Manon

1. Théorie de l'état de transition
 - (a) Hypothèses
 - (b) Equation d'Eyring-Polanyi
 - (c) Diagramme d'enthalpie libre des réactions
Attention, ne pas tracer de profil réactionnel
2. Applications en mécanistique
 - (a) Effet isotopique cinétique
 - (b) Substitutions de ligands
 - (c) Effet cinétique de sel

3 Cinétique formelle

suivi cinétique, ordre 1 ordre 2, méthode de dégénérescence de l'ordre, méthode des vitesses initiales L1 Fil rouge : SN1 vs SN2 : solvolysse du tertibutyle

Fosset chap 4

1. Formalisme cinétique
 - (a) Vitesse de formation, vitesse de réaction
 - (b) Cas des réactions admettant des ordres
 - (c) Molécularité et acte élémentaire
2. Détermination de vitesse
 - (a) Méthodes expérimentales de suivi
 - (b) Méthodes différentielles différentielles, vitesse initiale
 - (c) Méthodes intégrales intégrale, temps de demi-réaction

Bonus : variation de k

4 Mécanistique

mécanisme par stade, par chaîne, AEQS, ECD Fosset PCSI = loi cinétiques des systèmes complexes L1

1. Réactions complexes (Chap 5 Fosset)
 - (a) Réactions en séquence ouverte
 - (b) Réactions en séquence fermée
 - (c) Intermédiaire réactionnels
2. Lois cinétiques
 - (a) AEQS
 - (b) ECD
 - (c) Etablissement d'un équilibre rapide

5 Cinétique en réacteur ouvert

Fosset PCSI, Guisnet, King, TI J4030, scacchi, cours Martin ici, Fosset pcsi p235
L2

1. Réacteurs et grandeurs usuelles
 - (a) Grandeurs d'écoulement : débit volumique, débit molaire concentrations, temps de passage et temps de séjour définitions, taux de conversion
 - (b) Méthode : bilan sur un réacteur quelconque
2. Réacteurs idéaux
 - (a) Deux modèles idéaux limites : RPAC, RP
Hyp, définition, écoulements, analogie RP bécher, où on les trouve en indus (guisnet p116)
 - (b) Equations caractéristiques en régime permanent
Des deux équations caractéristiques et du temps de séjour
 - (c) (Bonus) : comparaison des temps de passage taux de conversion pour le même
3. Utilisation en contexte industriel Acide sulfurique

6 Catalyse hétérogène

Astruc, Scacchi, TI J 1 250v3, TI J1255 V2

1. Spécificité de la catalyse hétérogène
 - (a) Catalyseurs utilisés (Astruc, zéolithes)
 - (b) Caractéristiques du catalyseur TON, TOF, durée de vie, surface spécifique (Scacchi p331, 427)
Eventuellement, courbes en volcan
2. Modélisation de la cinétique de la catalyse homogène
 - (a) Analyse du cycle catalytique TI J 1250v3, Fosset PC : diffusion et physisorption pour l'hydrogénation cat p705, schéma scacchi p 426
 - (b) Modélisation de la réactivité Mostafavi p319, Guisnet p77
3. Application à la catalyse industrielle
 - (a) Désulfuration des coupes pétrolières (J 1 255v2)
 - (b) Synthèse de l'acide sulfurique (King)