Théorie cinétique de l'équilibre chimique

Kinetic theory of chemical equilibrium

Mathieu Lazerges^{a,b,*}, Sylvain Marque^c

^a Unité de Technologies Chimiques et Biologiques pour la Santé, UMR 8258 CNRS, U 1022 INSERM. Paris Sciences Lettres, Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France. Université de Paris, Faculté de Santé, Faculté de Pharmacie de Paris, 4 avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, France.

^b GeoRessources, UMR 7359 CNRS. Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Techniques, rue Jacques Callot, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

^c Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180 CNRS, Université Paris-Saclay, Université de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France.

Annexes

Annexe 1. Fraction de concentration d'un constituant dans un mélange liquide par rapport au co pur à l'état liquide p	orps o3
Annexe 2. Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange er le chlorure de sodium et le chlorure de rubidium p	ntre 06
Annexe 3. Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre chlorure de sodium et le chlorure de rubidium p	e le 07
Annexe 4. Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre chlorure de sodium et l'eau p	e le 08
Annexe 5. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure sodium et l'eau p	e de 9
Annexe 6. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure sodium et l'eau avec formation de la couche de solvatation de la paire d'ions du chlorure de sodi p	e de ium 010
Annexe 7. Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange er l'acide laurique et l'acide oléique p	ntre 11
Annexe 8. Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre l'ac laurique et l'acide oléique p	ide 12
Annexe 9. Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre l'ac laurique et la lidocaïne p	ide 13
Annexe 10. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurie et la lidocaïne	que 014
Annexe 11. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurid et la lidocaïne avec formation d'un complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne p	que 015
Annexe 12. Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et racémate de l'acide tartrique p	t le 016
Annexe 13. Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et racémate de l'acide mandélique p	t le 017
Annexe 14. Cinétique d'une réaction chimique entre deux molécules en phase gazeuse dans u enceinte p	une 18
Annexe 15. Calcul de la constante K d'un équilibre chimique en fonction des rapports entre enthalp de réaction et transition avec l'énergie cinétique de collision p	pies 032

Annexe 1. Fraction de concentration d'un constituant dans un mélange liquide par rapport au corps pur à l'état liquide

Soit un mélange binaire de deux espèces chimiques A et B, constituants une phase liquide homogène, de fractions molaires respectives x_A et x_B :

$$x_{\rm A} = \frac{n_{\rm A}}{n_{\rm A} + n_{\rm B}} [1]$$
$$x_{\rm B} = \frac{n_{\rm B}}{n_{\rm A} + n_{\rm B}} [2]$$
$$x_{\rm A} + x_{\rm B} = 1 [3]$$

Soient y_A et y_B les fractions massiques de A et B dans le mélange :

$$y_{\rm A} = \frac{m_{\rm A}}{m_{\rm A} + m_{\rm B}} [4]$$
$$y_{\rm B} = \frac{m_{\rm B}}{m_{\rm A} + m_{\rm B}} [5]$$

Avec

$$y_{\rm A} + y_{\rm B} = 1$$
 [6]

Les fractions massiques de A et B sont liées à leur fraction molaire par les relations :

$$y_{\rm A} = \frac{x_{\rm A} \cdot M_{\rm A}}{x_{\rm A} \cdot M_{\rm A} + x_{\rm B} \cdot M_{\rm B}} [7]$$

$$y_{\rm B} = \frac{x_{\rm B} \cdot M_{\rm B}}{x_{\rm A} \cdot M_{\rm A} + x_{\rm B} \cdot M_{\rm B}} [8]$$

Le volume massique v d'un corps est l'inverse de sa densité ρ :

$$v = \frac{1}{\rho} [9]$$

Le volume massique du mélange est dans le cas idéal la somme des volumes massiques de A et B :

$$v = v_{\rm A} + v_{\rm B} \, [10]$$

Soit :

$$v = \frac{y_{\rm A}}{\rho_{\rm A}} + \frac{y_{\rm B}}{\rho_{\rm B}} \left[11\right]$$

La masse volumique du mélange est donc égale à :

$$\rho = \frac{1}{\frac{y_{\rm A}}{\rho_{\rm A}} + \frac{y_{\rm B}}{\rho_{\rm B}}} [12]$$

La masse de A dans le mélange est le produit de la fraction massique de A avec la masse volumique du mélange :

$$m_{\rm A} = y_{\rm A} \cdot \rho \ [13]$$

La concentration de A dans le mélange est le rapport entre le nombre de mole et le volume :

$$[\mathbf{A}] = \frac{n_{\mathbf{A}}}{V} [14]$$

Avec :

$$n_{\rm A} = \frac{m_{\rm A}}{M_{\rm A}} \, [15]$$

Donc :

$$[A] = \frac{y_{A} \cdot \rho}{M_{A} \cdot V} [16]$$

La concentration de A pur à l'état liquide est :

$$[\mathbf{A}]^* = \frac{\rho_{\mathbf{A}}}{M_{\mathbf{A}} \cdot V} [17]$$

La fraction de concentration z_A de A dans le mélange par rapport au corps pur est :

$$z_{\rm A} = \frac{[{\rm A}]}{[{\rm A}]^*} [18]$$

Donc :

$$z_{\rm A} = \frac{y_{\rm A} \cdot \rho}{\rho_{\rm A}} \, [19]$$

Soit :

$$z_{\mathrm{A}} = \frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{A}} + \frac{\rho_{\mathrm{A}} \cdot M_{\mathrm{B}}}{\rho_{\mathrm{B}} \cdot M_{\mathrm{A}}} (1 - x_{\mathrm{A}})} \left[20\right]$$

Annexe 2. Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre le chlorure de sodium et le chlorure de rubidium

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec le chlorure de rubidium en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
XNaCl	NaCl	RbCl	Eutectique
0		993,0	
0,1	_	948,2	
0,2		902,6	
0,3		856,0	
0,378	818,6	818,6	
0,4	829,9		818.6
0,5	878,2		010,0
0,6	922,1		
0,7	962,7	-	
0,8	1000,9		
0,9	1037,2		
1	1072,0		

Tableau 1. Températures de fusion du chlorure de sodium et du chlorure de rubidium dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 3. Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre le chlorure de sodium et le chlorure de rubidium

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec le chlorure de rubidium en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
XNaCl	NaCl	RbCl	Eutectique
0		993,0	
0,1		961,4	
0,2	_	927,4	
0,3		962,7	
0,4		881,0	
0,5		832,9	818.4
0,529	818,4	818,4	010,1
0,6	881,0		
0,7	928,1		
0,8	975,2	-	
0,9	1022,9		
1	1072,0		

Tableau 2. Températures de fusion du chlorure de sodium et du chlorure de rubidium dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 4. Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec l'eau en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
XNaCl	NaCl	H ₂ O	Eutectique
0	-	273,2	
1,0.10-4	273,1	273,1	
0,1	618,6		
0,2	708,9		
0,3	775,0		
0,4	829,9		273 1
0,5	878,2	_	273,1
0,6	922,1		
0,7	962,7		
0,8	1000,9		
0,9	1037,2		
1	1072,0		

Tableau 3. Températures de fusion du chlorure de sodium et de l'eau dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 5. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec l'eau en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
XNaCl	NaCl	H ₂ O	Eutectique
0	-	273,2	
6,3.10 ⁻⁵	273,1	273,1	
0,1	670,8		
0,2	768,1		
0,3	835,1		
0,4	887,1		273 1
0,5	929,8	_	273,1
0,6	966,1		
0,7	997,6		
0,8	1025,2		
0,9	1049,9		
1	1072,0		

Tableau 4. Températures de fusion du chlorure de sodium et de l'eau dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 6. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau avec formation de la couche de solvatation de la paire d'ions du chlorure de sodium

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec l'eau en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion qui prend en compte la formation de la première couche de solvatation de la paire d'ions du chlorure de sodium, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
XNaCl	NaCl	H ₂ O	Eutectique
0	-	273,2	
0,1	257,0	257,0	
0,2	677,3		
0,3	777,2		
0,4	846,5		
0,5	900,6		257,0
0,6	945,3	-	
0,7	983,3		
0,8	1016,5		
0,9	1045,8		
1	1072,0		

Tableau 5. Températures de fusion du chlorure de sodium et de l'eau dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle cinétique de l'équilibre de fusion avec formation de la première couche de solvatation de la paire d'ion du chlorure de sodium.

Annexe 7. Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre l'acide laurique et l'acide oléique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'acide laurique avec l'acide oléique en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
<i>X</i> acide laurique	Acide laurique	Acide oléique	Eutectique
0	-	286,8	
0,1		285,0	
0,190	283,1	283,1	
0,2	284,2		
0,3	291,9		
0,4	297,6		283.1
0,5	302,2		203,1
0,6	306,1	-	
0,7	309,4		
0,8	312,4		
0,9	315,0		
1	317,5		

Tableau 6. Températures de fusion de l'acide laurique et de l'acide oléique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 8. Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre l'acide laurique et l'acide oléique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'acide laurique avec l'acide oléique en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
Xacide laurique	Acide laurique	Acide oléique	Eutectique
0		286,8	
0,1	-	285,4	
0,2		283,9	
0,244	283,2	283,2	
0,3	283,5		
0,4	293,5		283.2
0,5	298,6		203,2
0,6	303,1	_	
0,7	307,1		
0,8	310,8		
0,9	314,2		
1	317,5		

Tableau 7. Températures de fusion de l'acide laurique et de l'acide oléique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 9. Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne

Les températures de fusion du mélange à invariant eutectique de l'acide laurique avec la lidocaïne en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
Xacide laurique	Acide laurique	Lidocaïne	Eutectique
0		340,7	
0,1		333,3	
0,2		323,5	
0,3	-	312,8	
0,4	-	302,4	
0,44	298,1	298,1	208.1
0,5	300,6		2,70,1
0,6	304,6		
0,7	308,4		
0,8	311,8		
0,9	314,9		
1,0	317,5		

Tableau 8. Températures de fusion de l'acide laurique et de la lidocaïne dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 10. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne

Les températures de fusion du mélange à invariant eutectique de l'acide laurique avec la lidocaïne en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
Xacide laurique	Acide laurique	Lidocaïne	Eutectique
0		340,7	
0,1		334,6	
0,2	_	328,1	
0,3		320,9	
0,4		313,1	
0,5		304,7	302.7
0,512	302,7	302,7	502,7
0,6	305,9		
0,7	309,1		
0,8	312,0	-	
0,9	314,9		
1	317,5		

Tableau 9. Températures de fusion de l'acide laurique et de la lidocaïne dans leur mélange en fonction

 de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 11. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne avec formation d'un complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne

Les températures de fusion du mélange à invariant eutectique de l'acide laurique avec la lidocaïne en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre fusion qui prend en compte la formation du complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
Xacide laurique	Acide laurique	Lidocaïne	Eutectique
0		340,7	
0,1		333,3	
0,2	_	323,5	
0,3		312,8	
0,4		302,4	
0,5		293	284.2
0,599	284,2	284,2	201,2
0,616	284,4		
0,7	297,8		
0,8	306,2	-	
0,9	312,4		
1	317,5		

Tableau 10. Températures de fusion de l'acide laurique et de la lidocaïne dans leur mélange en fonction de la composition en acide laurique calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion qui prend en compte la formation d'un complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne.

Annexe 12. Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et le racémate de l'acide tartrique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'énantiomère A(+) avec le racémate $A\underline{A}(+-)$ de l'acide tartrique en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+), calculées avec l'équation cinétique et thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

		T _{fus} (K)	
XA	Α	A <u>A</u>	Eutectique
0,5		479,2	
0,55		478,9	
0,60		478,1	
0,65		476,7	
0,70	-	474,6	
0,75		474,7	140.9
0,80		467,7	110,7
0,85		462,1	
0,90		453,7	
0,946	440,9	440,9	
0,95	441,1	_	
1	443,3		

Tableau 11. Températures de fusion de l'énantiomère A(+) et du racémate $A\underline{A}(+-)$ de l'acide tartrique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+) calculées avec l'équation des modèles thermodynamique et cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 13. Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et le racémate de l'acide mandélique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'énantiomère A(+) avec le racémate $A\underline{A}(+-)$ de l'acide mandélique en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+) calculées avec l'équation thermodynamique et cinétique de l'équilibre de fusion sont renseignées dans le tableau ci-après.

	T _{fus} (K)				
XA	Α	A <u>A</u>	Eutectique		
0,5		393,4			
0,55	_	392,9			
0,60		391,4			
0,65		388,8			
0,689	385,8	385,8			
0,70	386,6		385 8		
0,75	390		505,0		
0,80	393,2				
0,85	396,3	-			
0,90	399,2				
0,95	402,1				
1	404,8				

Tableau 12. Températures de fusion de l'énantiomère A(+) et du racémate $A\underline{A}(+-)$ de l'acide mandélique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+) calculées avec l'équation thermodynamique et cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 14. Cinétique d'une réaction chimique entre deux molécules en phase gazeuse dans une enceinte

Intégrales de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction

Soit le système constitué de deux molécules A et B en phase gazeuse dans une enceinte de volume V, thermostatée à une température T constante et soumise à une pression P constante et égale à 1 bar. Ces molécules peuvent réagir pour donner un ou plusieurs produits P.

$$A(g) + B(g) \rightarrow P(g)$$

Les molécules A et B sont assimilées à des sphères de rayons respectifs r_A° et r_B° . Les densités de probabilité $p_{A(v_A)}$ et $p_{B(v_B)}$ des normes des vitesses v_A et v_B de A et B sont respectivement :

$$p_{\mathrm{A}(v_{\mathrm{A}})} = \left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2 \cdot \pi \cdot k_{\mathrm{B}} \cdot T}\right)^{3/2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot v_{\mathrm{A}}^{2} \cdot \exp\left(-\frac{m_{\mathrm{A}} \cdot v_{\mathrm{A}}^{2}}{2 \cdot k_{\mathrm{B}} \cdot T}\right) [21]$$

$$p_{\mathrm{B}(\nu_{\mathrm{B}})} = \left(\frac{m_{\mathrm{B}}}{2 \cdot \pi \cdot k_{\mathrm{B}} \cdot T}\right)^{3/2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot \nu_{\mathrm{B}}^{2} \cdot \exp\left(-\frac{m_{\mathrm{B}} \cdot \nu_{\mathrm{B}}^{2}}{2 \cdot k_{\mathrm{B}} \cdot T}\right) [22]$$

Les vecteurs des vitesses de A et B sont définis en coordonnées sphériques (cf. figure ci-après).



Figure 1. Coordonnées sphériques d'un vecteur vitesse.

Soit :

$$\overrightarrow{v_{A}} = \begin{pmatrix} v_{A} \cdot \sin(\theta_{A}) \cdot \cos(\varphi_{A}) \\ v_{A} \cdot \sin(\theta_{A}) \cdot \sin(\varphi_{A}) \\ v_{A} \cdot \cos(\theta_{A}) \end{pmatrix} [23]$$

$$\overrightarrow{v_{\rm B}} = \begin{pmatrix} v_{\rm B} \cdot \sin(\theta_{\rm B}) \cdot \cos(\varphi_{\rm B}) \\ v_{\rm B} \cdot \sin(\theta_{\rm B}) \cdot \sin(\varphi_{\rm B}) \\ v_{\rm B} \cdot \cos(\theta_{\rm B}) \end{pmatrix} [24]$$

La fréquence de collision d'un couple d'espèces réactives dans les conditions standards, noté $z^{\circ}_{(1)}$, est l'intégrale :

$$z_{(1)}^{\circ} = \int_{\nu_{A}=0}^{+\infty} \int_{\nu_{B}=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^{2}} \int_{\theta_{A}=0}^{\pi} \int_{\theta_{B}=0}^{\pi} \frac{1}{4 \cdot \pi^{2}} \int_{\varphi_{A}=0}^{2 \cdot \pi} \int_{\varphi_{B}=0}^{2 \cdot \pi} p_{A}(\nu_{A}) \cdot p_{B}(\nu_{B}) \cdot z_{V}^{\circ} \cdot d\nu_{A} \cdot d\nu_{B} \cdot d\theta_{A} \cdot d\theta_{B} \cdot d\varphi_{A} \cdot d\varphi_{B}$$
[25]

Le complexe de collision est défini par les sphères A et B au contact, l'axe *x* passe par le centre des sphères du complexe de collision (*cf.* figure ci-après).



Figure 2. Complexe de collision entre les molécules A et B assimilées à des sphères.

 z_V° est la fréquence de balayage du volume *V* de l'enceinte par le complexe de collision, constitué des sphères de A et B au contact, de section efficace σ° et de vecteur vitesse $\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B}$:

$$z_V^\circ = \frac{\sigma^\circ \cdot |\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B}|}{V} [26]$$

$$|\overrightarrow{v_{A}} - \overrightarrow{v_{B}}| = ((v_{x_{A}} - v_{x_{B}})^{2} + (v_{y_{A}} - v_{y_{B}})^{2} + (v_{z_{A}} - v_{z_{B}})^{2})^{1/2} [27]$$

La section efficace σ° est la projection des sphères A et B dans le plan normal au vecteur vitesse $\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B}$ (*cf.* figure ci-après).



Figure 3. La section efficace σ° du complexe de collision dans le plan normal au vecteur vitesse $\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B}$.

Les droites trajectoires des centres des sphères A et B sont séparées d'une distance d° :

$$0 \le d^{\circ} \le r_{\rm A}^{\circ} + r_{\rm B}^{\circ}$$
 [28]

Cette distance dépend de l'orientation du vecteur $\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B}$, elle se calcule par la norme du produit vectoriel du vecteur $\overrightarrow{AB^{\circ}}$ défini par le centre des sphères et de la différence normalisée des vecteurs vitesses de A et B :

$$d^{\circ} = \left| \overrightarrow{\mathrm{AB}^{\circ}} \wedge \frac{\overrightarrow{v_{\mathrm{A}}} - \overrightarrow{v_{\mathrm{B}}}}{|\overrightarrow{v_{\mathrm{A}}} - \overrightarrow{v_{\mathrm{B}}}|} \right| [29]$$

Les notations A et B sont affectées aux molécules de sorte que le rayon de la molécule A soit plus élevé ou égal au rayon de la molécule B :

$$r_{\rm A}^{\circ} > r_{\rm B}^{\circ}$$
 [30]

Lorsque la relation ci-après est vérifiée, le disque B est inclus dans le disque A :

$$d^{\circ} + r_{\rm B}^{\circ} - r_{\rm A}^{\circ} \le 0$$
 [31]

La section efficace est dans ce cas égale à la surface du disque A :

$$\sigma^{\circ} = \pi \cdot r_{\rm B}^{\circ^2} \ [32]$$

Lorsque la relation ci-après est vérifiée, le disque B est partiellement ou totalement exclus du disque A :

$$d^{\circ} + r_{\rm B}^{\circ} - r_{\rm A}^{\circ} > 0$$
 [33]

Dans ce cas, la section efficace σ° du complexe de collision est calculée en prenant en compte la surface d'intersection S_{\cap}° des disques A et B :

$$\sigma^{\circ} = \pi \cdot \left(r_{\mathrm{A}}^{\circ 2} + r_{\mathrm{B}}^{\circ 2} \right) - S_{\mathrm{O}}^{\circ} [34]$$

La surface d'intersection S_{\cap}° est décomposée en deux surfaces $S_{\cap,A}^{\circ}$ et $S_{\cap,B}^{\circ}$ situées de part et d'autre de la droite verticale qui passe par le point M (*cf.* figure précédente) :

$$S_{\cap}^{\circ} = S_{\cap,A}^{\circ} + S_{\cap,B}^{\circ} [35]$$

Les angles ω_A° et ω_B° sont déterminés avec les deux relations trigonométriques ci-après :

$$r_{\rm B}^{\circ} \cdot \cos(\omega_{\rm B}^{\circ}) = d^{\circ} - r_{\rm A}^{\circ} \cdot \cos(\omega_{\rm A}^{\circ}) [36]$$
$$r_{\rm B}^{\circ} \cdot \sin(\omega_{\rm B}^{\circ}) = r_{\rm A}^{\circ} \cdot \sin(\omega_{\rm A}^{\circ}) [37]$$

Soit :

$$\omega_{\mathrm{A}}^{\circ} = \operatorname{Arccos}\left(\frac{d^{\circ^{2}} + r_{\mathrm{A}}^{\circ^{2}} - r_{\mathrm{B}}^{\circ^{2}}}{2 \cdot d^{\circ} \cdot r_{\mathrm{A}}^{\circ}}\right) [38]$$

$$\omega_{\rm B}^{\circ} = \operatorname{Arccos}\left(\frac{d^{\circ^2} + r_{\rm B}^{\circ^2} - r_{\rm A}^{\circ^2}}{2 \cdot d^{\circ} \cdot r_{\rm B}^{\circ}}\right) [39]$$

La surface $S^{\circ}_{\cap,A}$ est calculée avec l'angle ω°_A en décomposant la surface d'un quart du disque A en

trois parties (cf. figure ci-après).



Figure 4. Décomposition de la surface d'un quart du disque A.

Soit :

$$\frac{\pi \cdot r_{A}^{\circ 2}}{4} = S_{1,A}^{\circ} + S_{2,A}^{\circ} + \frac{S_{\Omega,A}^{\circ}}{2} [40]$$

Avec :

 $S_{1,A}^{\circ} = r_{A}^{\circ 2} \cdot \left(\frac{\pi}{4} - \omega_{A}^{\circ}\right) [41]$ $S_{A}^{\circ} - \frac{r_{A}^{\circ 2} \cdot \sin(\omega_{A}^{\circ}) \cdot \cos(\omega_{A}^{\circ})}{160} [42]$

$$S_{1,A}^{\circ} = \frac{r_A^{\circ} \sin(\omega_A^{\circ}) \cos(\omega_A^{\circ})}{2} [42]$$

Donc :

$$S_{\cap,A}^{\circ} = r_{A}^{\circ^{2}} \cdot (2 \cdot \omega_{A}^{\circ} - \sin(\omega_{A}^{\circ}) \cdot \cos(\omega_{A}^{\circ}))$$
[43]

Et par analogie :

$$S_{\cap,B}^{\circ} = r_{B}^{\circ^{2}} \cdot (2 \cdot \omega_{B}^{\circ} - \sin(\omega_{A}^{\circ}) \cdot \cos(\omega_{A}^{\circ}))$$
[44]

Et donc *in fine* :

$$\sigma^{\circ} = r_{\rm A}^{\circ^2} \cdot (\pi - 2 \cdot \omega_{\rm A}^{\circ} + \sin(\omega_{\rm A}^{\circ}) \cdot \cos(\omega_{\rm A}^{\circ})) + r_{\rm B}^{\circ^2} \cdot (\pi - 2 \cdot \omega_{\rm B}^{\circ} + \sin(\omega_{\rm B}^{\circ}) \cdot \cos(\omega_{\rm B}^{\circ}))$$
[45]

L'impulsion totale des particules avant la collision est égale à celle après la collision selon chacun des trois axes. Soit, en vertu de la conservation de cette grandeur dans chaque direction de l'espace, et en particulier dans la direction x:

$$p_x = p'_x$$
 [46]

Donc :

$$m_{\rm A} \cdot v_{x_{\rm A}} + m_{\rm B} \cdot v_{x_{\rm B}} = m_{\rm A} \cdot v_{x_{\rm A}}' + m_{\rm B} \cdot v_{x_{\rm B}}'$$
[47]

Le cas le plus favorable à la réaction chimique est celui pour lequel l'énergie cinétique maximale est absorbée par la collision (*i.e.* collision totalement inélastique), ce qui correspond au cas où les vitesses des particules *A* et *B* selon l'axe x, après le choc mais avant la réaction chimique, sont égales :

$$v_{x_{\rm A}}' = v_{x_{\rm B}}' = v_x'$$
 [48]

La vitesse après cette collision se déduit de ces dernières équations :

$$\nu_{\rm x}' = \frac{m_{\rm A} \cdot \nu_{x_{\rm A}} + m_{\rm B} \cdot \nu_{x_{\rm B}}}{m_{\rm A} + m_{\rm B}} \, [49]$$

L'énergie cinétique maximale absorbable par la collision est la différence entre l'énergie cinétique avant et après la collision :

$$\Delta e_c = e_c - e_c' \ [50]$$

Soit :

$$\Delta e_{\rm c} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{\rm A} \cdot m_{\rm B}}{m_{\rm A} + m_{\rm B}} \cdot (v_{x_{\rm A}} - v_{x_{\rm B}})^2 \ [51]$$

Il est nécessaire pour que la réaction chimique se produise que l'énergie cinétique maximale soit supérieure ou égale à la hauteur du col d'enthalpie de l'état de transition :

$$\Delta e_{\rm c} \ge \overline{\Delta h^{\ddagger \circ}}$$
 [52]

L'enthalpie microscopique moyenne \overline{h} est la valeur moyenne de l'enthalpie d'une molécule :

$$\bar{h} = \frac{H}{N_{\rm A}} [53]$$

Par ailleurs, il est également nécessaire de prendre en compte la probabilité p_{AB}° que la réaction se produise au moment de la collision indépendamment du franchissement du col d'enthalpie d'activation. La vitesse de réaction d'un couple d'espèces réactives $v_{(1)}^{\circ}$ est obtenue en introduisant dans l'intégrale de la fréquence de collision l'opérateur de réaction \hat{r}_{AB} et la probabilité p° :

$$\boldsymbol{\nu}_{(1)}^{\circ} = \int_{\boldsymbol{\nu}_{A}=0}^{+\infty} \int_{\boldsymbol{\nu}_{B}=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^{2}} \int_{\boldsymbol{\theta}_{A}=0}^{\pi} \int_{\boldsymbol{\theta}_{B}=0}^{\pi} \frac{1}{4\cdot\pi^{2}} \int_{\boldsymbol{\varphi}_{A}=0}^{2\cdot\pi} \int_{\boldsymbol{\varphi}_{B}=0}^{2\cdot\pi} p_{A}(\boldsymbol{\nu}_{A}) \cdot p_{B}(\boldsymbol{\nu}_{B}) \cdot \boldsymbol{z}_{V}^{\circ} \cdot \widehat{\boldsymbol{R}_{AB}^{\circ}} \cdot \boldsymbol{p}_{AB}^{\circ} \cdot d\boldsymbol{\nu}_{A} \cdot d\boldsymbol{\nu}_{B} \cdot d\boldsymbol{\theta}_{A} \cdot d\boldsymbol{\theta}_{B} \cdot d\boldsymbol{\varphi}_{A} \cdot d\boldsymbol{\varphi}_{B} [54]$$

L'opérateur de réaction $\widehat{R_{AB}}$ est égal à 1 si la réaction se produit suite à une collision, à 0 sinon :

$$\widehat{R_{AB}^{\circ}} = 1 \text{ si } \Delta e_{c} \ge \overline{\Delta h^{\ddagger \circ}} [55]$$

$$\widehat{R_{AB}^{\circ}} = 0 \text{ si } \Delta e_{c} < \overline{\Delta h^{\ddagger \circ}}$$
 [56]

Trois changements de variables et deux paramètres sont introduits pour mener ce calcul, respectivement :

$$u_A = \frac{m_{\rm A} \cdot v_{\rm A}^2}{2 \cdot k_{\rm B} \cdot T} \, [57]$$

$$u_B = \frac{m_{\rm B} \cdot v_{\rm B}^2}{2 \cdot k_{\rm B} \cdot T} \,[58]$$

$$\overline{\Delta u_{AB}} = \left(\frac{m_{A}^{\frac{1}{2}} m_{B}^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot k_{B} \cdot T}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (\overline{v_{A}} - \overline{v_{B}}) [59]$$

$$\alpha = \frac{\overline{\Delta h^{\ddagger \circ}}}{k_{B} \cdot T} [60]$$

$$\beta = \frac{m_{B}}{m_{A}} [61]$$

$$\gamma = \frac{r_{B}^{\circ}}{r_{A}^{\circ}} [62]$$

La fréquence de collision et la vitesse de réaction exprimées avec ces variables et paramètres sont :

$$z_{(1)}^{\circ} = \int_{u_{A}=0}^{+\infty} \int_{u_{B}=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^{2}} \int_{\theta_{A}=0}^{\pi} \int_{\theta_{B}=0}^{\pi} \frac{1}{4\cdot\pi^{2}} \int_{\varphi_{A}=0}^{2\cdot\pi} \int_{\varphi_{B}=0}^{2\cdot\pi} p(u_{A}) \cdot p(u_{B}) \cdot z_{V}^{\circ} \cdot \mathrm{d}u_{A} \cdot \mathrm{d}u_{B} \cdot \mathrm{d}\theta_{A} \cdot \mathrm{d}\theta_{B} \cdot \mathrm{d}\varphi_{A} \cdot \mathrm{d}\varphi_{B}$$
[63]

$$v_{(1)}^{\circ} = \int_{u_{A}=0}^{+\infty} \int_{u_{B}=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^{2}} \int_{\theta_{A}=0}^{\pi} \int_{\theta_{B}=0}^{\pi} \frac{1}{4\cdot\pi^{2}} \int_{\varphi_{A}=0}^{2\cdot\pi} \int_{\varphi_{B}=0}^{2\cdot\pi} p(u_{A}) \cdot p(u_{B}) \cdot z_{V}^{\circ} \cdot \widehat{R_{AB}} \cdot p_{AB}^{\circ} \cdot du_{A} \cdot du_{B} \cdot d\theta_{A} \cdot d\theta_{B} \cdot d\varphi_{A} \cdot d\varphi_{B}$$
[64]

Avec :

$$p(u) = 2 \cdot \pi^{1/2} \cdot u^{1/2} \cdot \exp(-u) [65]$$

$$z_V^\circ = \frac{\sigma^\circ \cdot |\overline{v_A} - \overline{v_B}|}{V} [66]$$

$$\overrightarrow{v_A} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_A}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\begin{array}{c} u_A \frac{1}{2} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \cos(\varphi_A) \\ u_A \frac{1}{2} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \sin(\varphi_A) \\ u_A \frac{1}{2} \cdot \cos(\theta_A) \end{array}\right) [67]$$

$$\overrightarrow{v_B} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_B}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\begin{array}{c} u_B \frac{1}{2} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \cos(\varphi_B) \\ u_B \frac{1}{2} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \sin(\varphi_B) \\ u_B \frac{1}{2} \cdot \cos(\theta_B) \end{array}\right) [68]$$

$$\overrightarrow{v_{\rm A}} - \overrightarrow{v_{\rm B}} = \left(\frac{2 \cdot k_{\rm B} \cdot T}{m_{\rm A}^{\frac{1}{2}} \cdot m_{\rm B}^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \overrightarrow{\Delta u_{\rm AB}} \ [69]$$

$$\overline{\Delta u_{AB}} = \begin{pmatrix} \beta^{\frac{1}{4}} \cdot u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \cos(\varphi_A) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \cos(\varphi_B) \\ \beta^{\frac{1}{4}} \cdot u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \sin(\varphi_A) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \sin(\varphi_B) \\ \beta^{\frac{1}{4}} \cdot u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta_A) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta_B) \end{pmatrix} [70]$$

$$d^{\circ} = \delta \cdot (r_{\rm A}^{\circ} + r_{\rm B}^{\circ}) [71]$$

$$\delta = \left| \frac{\overline{AB^{\circ}}}{|\overline{AB}|} \wedge \frac{\overline{\Delta u_{AB}}}{|\overline{\Delta u_{AB}}|} \right| [72]$$

$$\sigma^{\circ} = \pi \cdot \left(r_{\rm A}^{\circ 2} + r_{\rm B}^{\circ 2} \right) \cdot f\left(\overline{\Delta u_{\rm AB}} \right) [73]$$

$$f(\overrightarrow{\Delta u_{AB}}) = \frac{1}{1+\gamma^2} \operatorname{si} \delta (1+\gamma) - 1 + \gamma < 0$$
 [74]

$$f\left(\overrightarrow{\Delta u_{AB}}\right) = 1 + \frac{\sin(\omega_{A}^{\circ}) \cdot \cos(\omega_{A}^{\circ}) + \gamma^{2} \cdot \sin(\omega_{B}^{\circ}) \cdot \cos(\omega_{B}^{\circ}) - 2 \cdot \omega_{A}^{\circ} - 2 \cdot \gamma^{2} \cdot \omega_{B}^{\circ}}{\pi \cdot (1 + \gamma^{2})} \text{ si } \delta \cdot (1 + \gamma) - 1 + \gamma > 0 \ [75]$$

$$\omega_{A} = \operatorname{Arccos}\left(\frac{\delta^{2} \cdot (1+\gamma) + 1-\gamma}{2 \cdot \delta}\right) [76]$$
$$\omega_{B} = \operatorname{Arccos}\left(\frac{\delta^{2} \cdot (1+\gamma) - 1+\gamma}{2 \cdot \delta \cdot \gamma}\right) [77]$$
$$\widehat{R_{AB}^{\circ}} = 1 \text{ si } \eta \ge \alpha [78]$$

$$\widehat{R_{AB}^{\circ}} = 0 \operatorname{si} \eta < \alpha \ [79]$$

Avec :

$$\eta = \frac{\left(\beta^{\frac{1}{4}} \cdot u_{\mathrm{A}}^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_{\mathrm{A}}) \cdot \cos(\varphi_{\mathrm{A}}) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_{\mathrm{B}}^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_{\mathrm{B}}) \cdot \cos(\varphi_{\mathrm{B}})\right)^{2}}{\beta^{\frac{1}{2}} + \beta^{-\frac{1}{2}}} [80]$$

Calculs de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction

Les intégrales de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction sont approchées par des sommes

de *n* termes. Chaque terme de ces sommes est déterminé avec des valeurs aléatoires des variables v_A , v_B , θ_A , θ_B , φ_A , et φ_B dans leur intervalle de variation :

$$n = 10^9 \gg 1 \, [81]$$

$$\mathbf{z}_{(1)}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^{n} p(u_{\mathrm{A},i}) \cdot \Delta u_{\mathrm{A},i} \cdot \Delta \theta_{\mathrm{A},i} \cdot \Delta \varphi_{\mathrm{A},i} \cdot \Delta u_{\mathrm{B},i} \cdot \Delta \theta_{\mathrm{B},i} \cdot \Delta \varphi_{\mathrm{B},i} \cdot z_{V,i}^{\circ}}{\sum_{i=1}^{n} p(u_{\mathrm{A},i}) \cdot \Delta u_{\mathrm{A},i} \cdot \Delta \theta_{\mathrm{A},i} \cdot \Delta \varphi_{\mathrm{A},i} \cdot \Delta u_{\mathrm{B},i} \cdot \Delta \theta_{\mathrm{B},i} \cdot \Delta \varphi_{\mathrm{B},i}} [82]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^{n} p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A,i} \cdot \Delta \theta_{A,i} \cdot \Delta \varphi_{A,i} \cdot \Delta u_{B,i} \cdot \Delta \varphi_{B,i} \cdot \Delta \varphi_{B,i} \cdot z_{V,i}^{\circ} \cdot R_{AB,i}^{\circ} \cdot p_{AB}^{\circ}}{\sum_{i=1}^{n} p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A,i} \cdot \Delta \theta_{A,i} \cdot \Delta \varphi_{A,i} \cdot \Delta u_{B,i} \cdot \Delta \theta_{B,i} \cdot \Delta \varphi_{B,i}}$$
[83]

Les termes $\Delta \theta_{A,i}$, $\Delta \theta_{B,i}$, $\Delta \varphi_{A,i}$ et $\Delta \varphi_{B,i}$ sont constants. Le domaine de variation de *u* est limité :

$$u \in [0; 330]$$
 [84]

Ce domaine est partagé en deux parties par une grandeur u^{\ddagger} de façon à ce que le nombre de termes de la somme de cas favorables à la réaction soit du même ordre de grandeur que celui de cas défavorables :

$$u^{\ddagger} = \frac{\overline{\Delta h^{\ddagger \circ}}}{k_{\rm B} \cdot T} = \alpha \ [85]$$

Le paramètre α est compris entre 0,003 et 300.

$$\alpha \in [0,003;330]$$
 [86]

Le domaine de *u* compris de 0 à α inclus 3000 termes et le domaine compris entre α et 330 inclus également 3000 termes. L'élément de sommation Δu_i peut donc prendre deux valeurs :

$$\Delta u^- = \frac{\alpha}{3 \cdot 10^3} \text{ si } u \in [0; \alpha] [87]$$

$$\Delta u^{+} = \frac{330 - \alpha}{3 \cdot 10^{3}} \text{ si } u \in [\alpha; 330] [88]$$

La fréquence de collision et la vitesse de réaction deviennent :

$$z_{(1)}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^{n} p(u_{\mathrm{A},i}) \cdot \Delta u_{\mathrm{A}}^{\mp} \cdot p(u_{\mathrm{B},i}) \cdot \Delta u_{\mathrm{B}}^{\mp} \cdot z_{\mathrm{V},i}^{\circ}}{\sum_{i=1}^{n} p(u_{\mathrm{A},i}) \cdot \Delta u_{\mathrm{A}}^{\mp} \cdot p(u_{\mathrm{B},i}) \cdot \Delta u_{\mathrm{B}}^{\mp}} [89]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^{n} p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{\overline{A}}^{\overline{+}} \cdot p(u_{B,i}) \cdot \Delta u_{\overline{B}}^{\overline{+}} \cdot z_{V,i}^{\circ} \cdot \overline{R_{AB,i}^{\circ}} \cdot p_{AB}^{\circ}}{\sum_{i=1}^{n} p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{\overline{A}}^{\overline{+}} \cdot p(u_{B,i}) \cdot \Delta u_{\overline{B}}^{\overline{+}}}$$
[90]

Soit :

$$z_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_{\rm B} \cdot T}{m_{\rm A}^{\frac{1}{2}} \cdot m_{\rm B}^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_{\rm A}^{\circ}^{2} + r_{\rm B}^{\circ}^{2})}{V} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} u_{\rm A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{\rm A,i}) \cdot \Delta u_{\rm A}^{\frac{1}{4}} \cdot u_{\rm B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{\rm B,i}) \cdot \Delta u_{\rm B}^{\frac{1}{4}} \cdot |\Delta \overline{u_{\rm AB,i}}| \cdot f(\overline{\Delta u_{\rm AB,i}})}{\sum_{i=1}^{n} u_{\rm A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{\rm A,i}) \cdot \Delta u_{\rm A}^{\frac{1}{4}} \cdot u_{\rm B,i}^{\frac{1}{2}} \exp(-u_{\rm B,i}) \cdot \Delta u_{\rm B}^{\frac{1}{4}}} = [91]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_{\rm B} \cdot T}{m_{\rm A}^{\frac{1}{2}} \cdot m_{\rm B}^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_{\rm A}^{\circ\,2} + r_{\rm B}^{\circ\,2})}{V} \cdot p_{\rm AB}^{\circ} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} u_{\rm A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{\rm A,i}) \cdot \Delta u_{\rm A}^{\frac{1}{4}} \cdot u_{\rm B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{\rm B,i}) \cdot \Delta u_{\rm B}^{\frac{1}{4}} \cdot |\Delta \overline{u_{\rm AB,i}}| \cdot f(\overline{\Delta u_{\rm AB,i}}) \cdot \widehat{R_{\rm AB,i}}| \cdot \widehat{R_{\rm AB,i}}| \cdot \overline{R_{\rm AB,i}}| \cdot \overline{R_{$$

Les sommes sont isolées et calculées :

$$z_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_{\mathrm{B}} \cdot T}{m_{\mathrm{A}}^{\frac{1}{2}} \cdot m_{\mathrm{B}}^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_{\mathrm{A}}^{\circ 2} + r_{\mathrm{B}}^{\circ 2})}{V} \cdot \Sigma_{z} [93]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_{\rm B} \cdot T}{m_{\rm A}^{\frac{1}{2}} \cdot m_{\rm B}^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\rm AB}^{\circ} \cdot \frac{\pi \cdot (r_{\rm A}^{\circ\,2} + r_{\rm B}^{\circ\,2})}{V} \cdot \Sigma_{v} \quad [94]$$

Avec :

$$\Sigma_{z} = \frac{\sum_{i=1}^{n} u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A}^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_{B}^{\mp} \cdot |\Delta \overline{u_{AB,i}}| \cdot f(\overline{\Delta u_{AB,i}})}{\sum_{i=1}^{n} u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A}^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_{B}^{\mp}} [95]$$

$$\Sigma_{\nu} = \frac{\sum_{i=1}^{n} u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A}^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_{B}^{\mp} \cdot |\Delta \overline{u_{AB,i}}| \cdot f(\overline{\Delta u_{AB,i}}) \cdot \widehat{R_{AB,i}}}{\sum_{i=1}^{n} u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A}^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_{B}^{\mp}} [96]$$

Le calcul de Σ_z et Σ_v est effectué avec un programme en langage C++ dont le code est donné dans un document supplémentaire. La vitesse de réaction est exprimée en fonction de la fréquence de collision en introduisant un paramètre χ° :

$$v_{(1)}^{\circ} = z_{(1)}^{\circ} \cdot p_{AB}^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{-\overline{\Delta h^{\ddagger \circ}}}{\chi^{\circ} \cdot k_{B} \cdot T}\right) [97]$$

Les valeurs de χ° calculées sont reportées dans le tableau ci-après en fonction du paramètre α :

α	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
Σ_z	1,264	1,259	1,259	1,256	1,255	1,257	1,225
Σ_v	1,167	1,127	1,071	9,989·10 ⁻¹	9,399·10 ⁻¹	8,591·10 ⁻¹	7,125·10 ⁻¹
X°	0,038	0,045	0,062	0,087	0,104	0,131	0,185
α	0,2	0,3	0,5	1	2	3	5
Σ_z	1,250	1,247	1,237	1,225	1,225	1,235	1,251
Σ_v	5,403·10 ⁻¹	4,227·10 ⁻¹	2,804·10 ⁻¹	1,169·10 ⁻¹	2,741.10-2	7,709·10 ⁻³	7,824·10 ⁻⁴
X°	0,238	0,277	0,337	0,426	0,526	0,591	0,678
α	10	20	30	50	100	200	300
Σ_z	1,258	1,258	1,257	1,258	1,257	1,257	1,258
Σ_v	3,841.10-6	1,268.10-20	4,704·10 ⁻¹⁵	7,536.10-24	9,882·10 ⁻⁴⁶	2,823·10 ⁻⁸⁹	5,30·10 ⁻¹³³
X°	0,787	0,869	0,903	0,935	0,963	0,980	0,984

Tableau 13. Calcul des sommes des fréquences de collision Σ_z et vitesses de réaction Σ_v et de la grandeur χ° en fonction de α .

L'évolution de χ° avec α est présentée sur la figure ci-après :



Fig 1. Évolution de χ° avec α .

La valeur numérique de Σ_z est proche de $\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$:

$$\Sigma_z \approx 1,251 \ [98]$$
$$\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 1,253 \ [99]$$

Soit :

$$\Sigma_Z \approx \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} [100]$$

La vitesse de réaction approchée d'un couple d'espèces réactives est donc :

$$v_{(1)}^{\circ} \approx \left(\frac{\pi \cdot k_{\rm B} \cdot T}{m_{\rm A}^{\frac{1}{2}} \cdot m_{\rm B}^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_{\rm A}^{\circ 2} + r_{\rm B}^{\circ 2})}{V} \cdot p_{\rm AB}^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{-\overline{\Delta h^{\ddagger \circ}}}{\chi^{\circ} \cdot k_{\rm B} \cdot T}\right) [101]$$

Annexe 15. Calcul de la constante *K* d'un équilibre chimique en fonction des rapports entre enthalpies de réaction et transition avec l'énergie cinétique de collision

L'identification des deux équations ci-dessous de la constante d'équilibre permet la détermination de χ :

$$K = \frac{[C]_{eq} \cdot [D]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}} = \frac{z_{AB}^{\circ} \cdot p_{AB}^{\circ}}{z_{CD}^{\circ} \cdot p_{CD}^{\circ}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\Delta^{\ddagger} H^{+\circ}}{\chi^{+\circ}} - \frac{\Delta^{\ddagger} H^{-\circ}}{\chi^{-\circ}}\right)\right) [102]$$
$$K = \frac{z_{AB}^{\circ} \cdot p_{AB}^{\circ}}{z_{CD}^{\circ} \cdot p_{CD}^{\circ}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{r} H^{\circ}}{\chi^{\circ} \cdot R \cdot T}\right) [103]$$

Les valeurs numériques de χ° calculées avec cette fonction pour des valeurs de $\frac{\Delta_{r}H^{\circ}}{R \cdot T}$ et de $-\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{R \cdot T}$ comprises entre 10⁻² et 10², sont compilées dans le tableau ci-après :

X°				$-\frac{\Delta_{\mathbf{r}}\boldsymbol{H}^{\circ}}{\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{T}}$		
		0,01	0,1	1	10	100
$\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{R\cdot T}$	0,01	0,149	0,230	0,454	0,797	0,964
	0,1	0,329	0,363	0,515	0,817	0,967
	1	0,625	0,688	0,688	0,877	0,975
	10	0,958	0,959	0,959	0,970	0,989
	100	0,996	0,996	0,996	0,997	0,997

Tableau 14. Evolution de la grandeur χ° avec les rapports $\frac{\Delta_{r}H^{\circ}}{RT}$ et $\frac{\Delta^{\dagger}H^{+\circ}}{RT}$.

L'évolution de χ° avec $\frac{\Delta_{r}H^{\circ}}{R \cdot T}$ et $\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{R \cdot T}$ est présentée au format graphique sur la figure ci-après.



// Programme C++ du calcul de la fréquence de collision sans dimension zc et de la vitesse de réaction sans dimension vr de deux molécules dans une enceinte
// Théorie cinétique de l'équilibre chimique

// Ce programme doit être compilé puis exécuté dans un répertoire qui contient un fichier texte nommé : resultat.txt

#include <iomanip>
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <sstream>
#include <string>
#include <math.h> // librairie des fonctions exp, log, power
#include <time.h> // librairie de la fonction time

using namespace std;

```
// Déclaration d'une fonction récursive du calcul d'un nombre entier x à la puissance p
int pow_int(int x, int p)
{
    if (p == 0) return 1;
    if (p == 1) return x;
    int tmp = pow_int(x, p / 2);
    if (p % 2 == 0) return tmp * tmp;
    else return x * tmp * tmp;
}
```

```
int main()
```

{

// Déclaration des variables réelles long double alp; // Rapport entre la hauteur du col d'enthalpie de transition et l'énergie de collision kB.T long double bet; // Rapport entre les masses de B et A long double gam; // Rapport entre les rayons de B et A long double del: // Variable sans dimension pour le calcul de la section efficace long double f; // Section efficace sans dimension long double u[6000], du[6000], fu[6000]; // Vitesse, vitesse élémentaire et densité de vitesse sans dimensions long double normalisation; // Normalisation de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction en fonction du nombre d'itérations const long double pi = 3.1415926535897; long double zc, zc normalisee; // Fréquences de collision sans dimensions long double vr. vr normalisee; // Vitesses de réaction sans dimensions long double vx, vy, vz, vab; // Composante et norme de la différence de vitesse sans dimension entre A et B long double h, rab; // Variable h utilisée pour le calcul de la variable opérateur de réaction rab long double x; // Variable mémoire intermédiaire long double ta, tb, fa, fb, wa, wb; // Angles // Déclaration des variables de mesure du temps clock t t1, t2, temps execution; // Déclaration des variables entières

long int i, j; // Variables de boucle

```
long int k, l, ent[4], n ; // Variable de comptage du nombre d'itérations du calcul
long int n1, n2; // Variables mémoires intermédiaire
long int a, b; // Variables utilisées pour la détermination aléatoire des vitesses sans dimensions
```

```
// Déclaration des variables chaînes de caractères pour sauvegarder les résultats
string resultat, verification;
```

```
// Déclaration d'une variable fichier pour sauvegarder les résultats
auto const filename = "resultat.txt";
```

// Déclaration de variables de flux pour la sauvegarde des résultats
ostringstream formatage;
ofstream file1(filename, ios::app);

```
// Saisie du paramètre alpha
```

```
cout << endl;</pre>
alp = 0;
while ((alp < 0.00299) or (alp > 301))
    cout << "Entrer la valeur du parametre alpha (comprise entre 0.003 et 300) : ";</pre>
    cin >> alp;
}
// Saisie du paramètre beta
bet = 0:
while ((bet < 0.099) or (bet > 10.1))
{
    cout << "Entrer la valeur du parametre beta (comprise entre 0.1 et 10) : ";</pre>
    cin >> bet;
}
// Saisie du paramètre gamma
gam = 0;
while ((gam < 0.099) or (gam > 10.1))
{
    cout << "Entrer la valeur du parametre beta (comprise entre 0.1 et 10) : ";</pre>
    cin >> gam;
```

```
}
```

```
// Initialisation de la variable t1 avec l'horaire pour calculer le temps de calcul
t1 = clock();
```

// Calculs des vitesse u, vitesses élémentaires du et densités de vitesses fu sans dimensions sur le domaine de sommation
x = alp / 3000;
for (i = 0; i < 3000; i++) { du[i] = x; u[i] = (i + 0.5) * x; fu[i] = pow(u[i], 0.5) * exp(-u[i]); }
x = (330 - alp) / 3000;</pre>

// Sauvegarde des paramètres du calcul dans le fichier resultat.txt formatage << setprecision(20) << alp;</pre> resultat = formatage.str(); file1 << "alp = " << resultat << endl;</pre> formatage.clear(); formatage.str(""); formatage << setprecision(20) << bet;</pre> resultat = formatage.str(); file1 << "bet = " << resultat << endl;</pre> formatage.clear(); formatage.str(""); formatage << setprecision(20) << gam;</pre> resultat = formatage.str(); file1 << "gam = " << resultat << endl;</pre> formatage.clear(); formatage.str(""); // Modification du terme gamma pour le calcul de la section efficace après son enregistrement if $(gam > 1) \{ gam = 1 / gam; \}$ // Initialisation des variables de calcul zc = 0; vr = 0; k = 0; 1 = 0;// Initialisation des variables de boucle ent[0] = 1; ent[1] = 2; ent[2] = 3; ent[3] = 5; k = 0; 1 = 0;n = 0; // Confère à la fonction rand un caractère aléatoire lors d'exécutions successives du programme srand(time(0)); // Calculs de la fréquence de collision zc et de la vitesse de réaction vr

for (i = 3000; i < 6000; i++) { du[i] = x; u[i] = alp + (i - 2999.5) * x; fu[i] = pow(u[i], 0.5) * exp(-u[i]); }

```
// control at in required at confision it of the off at interest at reaction if
for (i = 0; ; i++)
{
    for (j = 1; j < -1 + 1 + ent[i] * pow_int(10, k); j++)
    {
        // Détermination alléatoire des vecteurs vitesse des molécules A et B
        a = rand() % 6000;
        b = rand() % 6000;
        ta = 180 * (long double)rand() / RAND_MAX;
        tb = 180 * (long double)rand() / RAND_MAX;
        fa = 360 * (long double)rand() / RAND_MAX;
        fb = 360 * (long double)rand() / RAND_MAX;
        fb = 360 * (long double)rand() / RAND_MAX;
        // beta the optimized of the optized of the optized of the optimized of the optimized
```

```
n = n + 1;
                        // Calcul des composantes et de la norme de la différence de vitesse vab sans dimension entre les molécules A et B
                        vx = pow(bet, 0.25) * pow(u[a], 0.5) * sin(ta) * cos(fa) - pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb);
                        vy = pow(bet, 0.25) * pow(u[a], 0.5) * sin(ta) * sin(fa) - pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * sin(fb);
                        vz = pow(bet, 0.25) * pow(u[a], 0.5) * cos(ta) - pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * cos(tb);
                        vab = pow(pow(vx, 2) + pow(vy, 2) + pow(vz, 2), 0.5);
                        // Calcul de la section efficace de collision sans dimension f
                        del = pow(vy * vy + vz * vz, 0.5)/vab;
                        x = del * (1 + gam) - 1 + gam;
                        if (x < 0)
                             { f = 1 / (1 + gam * gam); }
                        else
                              wa = acos((del * del * (1 + gam) + 1 - gam) / (2 * del));
                              wb = acos((del * del * (1 + gam) - 1 + gam) / (2 * del * gam));
                              f = 1 + ((sin(wa) * cos(wa) + gam * gam * sin(wb) * cos(wb) - 2 * wa - 2 * gam * gam * wb) / (pi * (1 + gam * gam)));
                              }
                        // Calcul de la fréquence de collision sans dimension zc
                        zc = zc + f * fu[a] * du[a] * fu[b] * du[b] * vab;
                        // Calcul de la vitesse de réaction sans dimension vr
                        h = pow(pow(bet, 0.25) * pow(u[a], 0.5) * sin(ta) * cos(fa) - pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(u[b], 0.5) * sin(tb) * cos(fb), 2) / (pow(bet, 0.25) + pow(bet, -0.25) * pow(bet, -0.25) 
-0.25));
                       if (h \ge alp) \{ rab = 1; \}
                       else { rab = 0; }
                       vr = vr + rab * f * fu[a] * du[a] * fu[b] * du[b] * vab;
                       // Calcul de la constante de normalisation de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction
                        normalisation = normalisation + fu[a] * du[a] * fu[b] * du[b];
                }
                zc normalisee = zc / normalisation;
                vr normalisee = vr / normalisation;
               n1 = ent[i];
               n2 = k;
               // Affichage du résultat des calculs
                cout << "N iterations = " << n << endl;</pre>
                cout << "zc = " << setprecision(4) << zc normalisee << endl;</pre>
                cout << "vr = " << setprecision(4) << vr normalisee << endl << endl;</pre>
```

// Sauvegarde des résultats du calcul dans le fichier resultat.txt

// Calcul du nombre d'itération

formatage << setprecision(20) << n1; resultat = formatage.str(); // récupérer une chaîne de caractères file1 << "n1 = " << resultat << endl; formatage.clear(); formatage.str("");

formatage << setprecision(20) << n2; resultat = formatage.str(); // récupérer une chaîne de caractères file1 << "n2 = " << resultat << endl; formatage.clear(); formatage.str("");

```
formatage << setprecision(17) << zc;
resultat = formatage.str(); // récupérer une chaîne de caractères
file1 << "zc non normalisée = " << resultat << endl;
formatage.clear(); formatage.str("");
```

```
formatage << setprecision(17) << vr;
resultat = formatage.str(); // récupérer une chaîne de caractères
file1 << "vr non normalisée = " << resultat << endl;
formatage.clear(); formatage.str("");
```

```
formatage << setprecision(17) << normalisation;
resultat = formatage.str(); // récupérer une chaîne de caractères
file1 << "normalisation = " << resultat << endl;
formatage.clear(); formatage.str("");
```

```
formatage << setprecision(17) << zc_normalisee;
resultat = formatage.str(); // récupérer une chaîne de caractères
file1 << "zc = " << resultat << endl;
formatage.clear(); formatage.str("");
```

```
formatage << setprecision(17) << vr_normalisee;
resultat = formatage.str(); // récupérer une chaîne de caractères
file1 << "vr = " << resultat << endl << endl;
formatage.clear(); formatage.str("");
```

```
// Condition pour sortir de la boucle pour un nombre d'itérations égal à 10^9
if (n2 > 8) { break; }
l = ent[i] * pow_int(10, k);
if (i == 3) { i = -1; k = k + 1; }
```

```
}
```

```
// Affichage du nombre d'itérations et du temps de calcul
t2 = clock();
temps_execution = (t2 - t1) / 1000;
cout << endl << endl << "Le nombre d'iterations est egal a : " << n << endl;
cout << endl << "Le temps d execution est de : " << temps_execution << " secondes." << endl;
formatage << setprecision(17) << temps_execution;</pre>
```

```
resultat = formatage.str();
file1 << "temps de calcul = " << resultat << " secondes." << endl << endl;
formatage.clear(); formatage.str("");</pre>
```

```
// Instruction de fin de programme
return 0;
```

}