

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La
Recherche Scientifique

Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Master



Spécialité : Chimie physique et analytique

Présenté par :

BOUNEFLA SOUMIA
BOUKHAROUBA ZEYNEB

THEME

**ÉTUDE THEORIQUE DE L'OXYDATION
ATMOSPHERIQUE DES DIENES CONJUGUÉS**

Sous la Direction de :

**Dr. Djemil Rayenne
Dr. Madi Fatiha**

Juin 2017

Remerciements

Nous tenons à présenter nos remerciements et notre profonde gratitude avant tous à DIEU le tout puissant qui nous a donné le courage et la force pour mener à bien ce travail.

Nos profonds remerciements à notre encadreur Madame Djemil Rayenne pour l'effort fourni, les conseils prodigués, sa patience et sa persévérance dans le suivi de ce travail.

Merci encore Madame Djemil Rayenne.

Un grand merci à Madame Madi Fatiha de nous avoir guidées à travers ces discussions et ces précieux conseils.

Nos sincères remerciements sont adressés aux membres de jury qui ont acceptés de juger ce travail.

Nos remerciements les plus sincères à monsieurs Zekri et Teguiche. Pour leurs aides si précieuses.

Nos vifs remerciements sont adressés à Madame Nouar Leila, ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire LCCN au sein du quelle nous avons réalisées notre travail.

Nous tenons à remercier aussi Mademoiselle Cheriet Mouna pour ces encouragements et son soutien.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi et d'un grand secours par leur soutien et leur encouragement pendant les moments difficiles, Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

A mes chères sœurs Amel et Imene Pour leurs amours et leurs affections.

A mon adorable frère Walid.

A mes amis plus chères, Halima, Razika, Roufaida, Lamia, Nadjette, Sara et Fatima.

A chère amie mon binôme Zeyneb.

A mes grands pères et mères pour leurs prières.

Je n'oublie pas mon aimable Nassira pour son aide précieuse.

A toute ma famille...

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer...

Soumia

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents pour leurs soutiens, leurs précieux conseils, pour leurs patience et leurs présences dans ma vie.

Tous les mots ne sauraient exprimer leurs gratitudes.

A mes chères sœurs Khaoula, Khadija et Wafa Pour leurs amours et leurs encouragements.

A mon adorable frère Oussama.

A mes amis plus chères, Halima, Razika, Roufaïda, Lamia.

A ma chère aime linâme Saoumia.

Je n'oublie pas mon aimable Nassira pour son aide précieuse.

A mon mari Adel pour son aide et son soutien moral.

A toute ma famille.

Zeynel

Sommaire

	Introduction générale	1
Chapitre 1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)	
1	Généralités	3
2	Fondement de la théorie	3
3	La densité électronique	4
4	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	4
5	Méthodologie de Kohn et Sham	6
6	Différents types de fonctionnelles	8
6.1	Approximation de la densité locale (LDA)	8
6.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	9
6.3	Fonctionnelles hybrides	10
6.4	Théorie de la fonctionnelle de densité –Dispersion (DFT-D)	10
6.5	Approximation méta-gradient généralisé (Méta GGA)	11
6.6	Théorie de la fonctionnelles de la densité dépendante du temps (TD- DFT)	12
Chapitre 2	Cinétique chimique	
1	Introduction	14
2	Vitesse d'une réaction chimique	14
2.1	Loi de vitesse d'une réaction élémentaire	14
2.2	Loi de vitesse d'une réaction complexe	15
2.2.1	Etape cinétiquement déterminante	15
2.2.2	Energie d'activation-Equation d' Arrhenius	15
3	Surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique	17
3.1	Coordonnées internes	17
3.2	Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle	17
3.3	Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction	18
3.4	Etat de transition	18
4	Théorie de l'état de transition (complexe activé)	18
4.1	Vitesse de réaction selon la TST	19
4.2	Equation d'Arrhenius sur la base de la TST	21
4.3	Exploration de la surface d'énergie potentielle	22
4.3.1	Identification des points stationnaires	22
4.3.2	Réaction de coordonnées intrinsèques (IRC)	24

Chapitre 3	Application, résultats et discussion	
1	Introduction	26
2	Sources des atomes d'oxygènes triplets	27
3	Réactions des alcènes avec les atomes d'oxygène triplet	27
4	Méthodologie de travail	28
4.1	Recherche de l'état de transition	28
4.2	Calcul IRC	29
5	Résultats et discussion	29
5.1	Chemin réactionnel (IRC)	34
5.2	Addition du O(³ P) sur le 1,3-butadiène	36
5.3	Addition du O(³ P) sur 3-butenal	40
5.4	Orbitales frontières HOMO et LUMO	42
	Conclusion	47

Liste des figures

N	Titre	page
Figure 2.1	Energie potentielle en fonction des coordonnées de la réaction	16
Figure 2.2	Surface d'énergie potentielle idéale	18
Figure 2.3	La variation de la surface d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction	19
Figure 2.4	Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales Schlegel pour suivre un IRC	24
Figure 3.1	L'addition de O(³ P) sur le butadiène	28
Figure 3.2	Illustration du chemin réactionnel obtenu par la méthode (B3LYP/6-31G(d))	35
Figure 3.3	Profil énergétique en kcal des chemins réactionnels d'addition de la réaction de butadiène avec O (³ P) calculé au niveau B3LYP/6-31G(d) à 298.15	36
Figure 3.4	Profil énergétique en kcal des chemins réactionnels d'addition de la réaction de 3-butenal avec O (³ P) calculé au niveau B3LYP/6-31G(d) à 298.15 K.	41
Figure 3.5	Illustration des orbitales frontières des réactifs et produit (B3LYP/6-31G(d))	43

Liste des tableaux

N	Titre	page
Tableau 3.1	Propriétés thermodynamiques $\Delta H(kcal)$, $\Delta G(kcal)$ et $\Delta S(cal/mol.$ Kelvin) des réactifs, produits, intermédiaires et les états de transition calculés par les méthodes B3LYP/ 6-31G (d), 6311G (d,p) et MP2/6-31G(d)	31
Tableau 3.2	Energies relatives corrigées point-zéro et non corrigées (kcal) et moment dipolaire μ (Debye) des réactifs, produits, intermédiaires et les états de transition calculés par les méthodes B3LYP/ 6-31G (d), 6-311G (d,p) et MP2/6-31G(d)	33
Tableau 3.3	Les paramètres géométriques des structures IRC	34
Tableau 3.4	propriétés thermodynamiques $\Delta H(kcal)$, $\Delta G(kcal)$ et $\Delta S(cal/mol.$ Kelvin) des réactifs, produits, intermédiaires et les états de transition calculés par les méthodes B3LYP/ 6-31G (d) ,6311G (d,p) et MP2/6-31G(d)	38
Tableau 3.5	Energies relatives corrigées point-zéro et non corrigées (kcal) et moment dipolaire (Debye) des réactifs, produits, intermédiaires et les états de transition calculés par les méthodes B3LYP/ 6 31G (d), 6 311G et MP2/6 31G(d)	39

Liste des schémas

N	Titre	page
Schéma 3.1	Représentation schématique des différents chemins étudiés de la réaction du 1,3-butadiène avec O (3P).	30
Schéma 3.2	Illustration du chemin réactionnel de I en II.	35

Liste des abréviations

B3LYP: Beck 3-paramètre Lee-Yang-parr

B88 : Beck-1988

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DFT-D : Théorie de la fonctionnelle de la densité –Dispersion

GGA : Approximation du gradient généralisé

HF : Hartree-Fock

IRC : Réaction de coordonnées intrinsèques

KS : Khon-Sham.

LDA : Approximation de la densité locale

LSDA : Approximation de la densité locale de spin

LYP : Lee-Yang-parr

Méta-GGA : Approximation méta gradient généralisé

MP2 : Moller Plesset d'ordre 2

P86: Perdew 1986

PW91: Perdew- Wang 1991

SCF: Champ auto-cohérent

SEP : Surface d'énergie potentielle

TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps

TS : Etat de transition

TST : Théorie de l'état de transition

HOMO (HO) : Haute occupé

LUMO (BV) : Basse vacante

ZPE ;

QST3 ;

IRC ;



Introduction générale

Introduction générale

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de prévoir les propriétés structurales, électroniques du système chimique et de comprendre les chemins réactionnels.

L'ambition d'un chimiste théoricien est d'être capable de prédire, confirmer et réinterpréter l'expérience. En effet, pour la détermination des mécanismes réactionnels ce n'est souvent qu'en croisant les résultats expérimentaux et ceux théoriques qu'il est possible de proposer un modèle aux déroulements d'une réaction chimique.

La prédiction des états de transition qui sont des espèces non détectables expérimentalement constitue un défi pour les chimistes expérimentateurs que théoriciens.

Toutefois, une étude théorique ne contribuerait significativement à la connaissance des propriétés du système chimique que si le choix des méthodes utilisées est judicieux.

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées en modélisation des systèmes chimiques. La raison de ce succès tient au fait qu'elle offre un bon compromis entre précision et temps de calcul permettant ainsi de traiter des systèmes de taille importante.

L'objectif de ce travail est la contribution à l'étude des mécanismes réactionnels d'oxydation de 1,3-butadiène par l'oxygène triplet $O(^3P)$ dans le but de comprendre la cinétique et la thermodynamique de ces réactions et de prédire les chemins réactionnels les plus probables conduisant à la formation des divers produits majoritaires et minoritaires.

Dans cet étude théorique, la réaction d'oxydation atmosphérique de 1,3-butadiène a été suivie par la fonctionnelle B3LYP associée aux bases 6-31G(d) et 6-311G(d,p). Tandis que la MP2/6-31G(d) a été employé comme une méthode comparative.

La recherche des états de transition a été réalisée en utilisant l'approche QST3 et le chemin IRC pour la vérification de ces structures.

Ainsi, les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO ont été calculées et comparées aux résultats thermodynamiques.

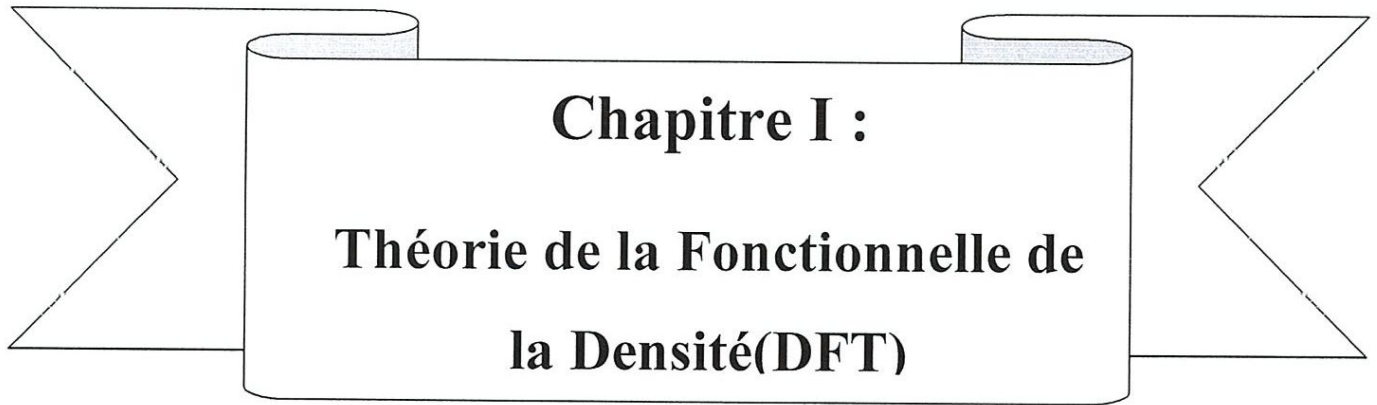
Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce travail a été consacré à des rappels des différentes méthodes quantiques DFT pour simuler un système moléculaire.

Dans le deuxième chapitre, dédié à la cinétique chimique d'une réaction complexe nous avons présenté brièvement les concepts et les définitions utilisés dans le reste du manuscrit.

Le troisième chapitre comporte les résultats et la discussion d'une application de méthodes quantiques DFT sur la réaction d'oxydation de 1,3-butadiene par l'oxygène $O(^3P)$,

Enfin, on terminera par une conclusion.



Chapitre I :
**Théorie de la Fonctionnelle de
la Densité(DFT)**

1- Généralités :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT, Density functional Theory) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham[1,2]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions.

L'idée centrale de la fonctionnelle de la densité DFT est d'utiliser la densité électronique à la place de la fonction d'onde dans la résolution de l'équation de Schrödinger. L'avantage de cette grandeur est qu'elle ne dépend que de trois paramètres spatiaux, au lieu des $3n$ paramètres spatiaux et paramètres de spin dont dépend la fonction d'onde électronique (n étant le nombre d'électrons du système).

2- Fondement de la théorie :

Le modèle de Thomas-Fermi, développé indépendamment par Thomas [3] et Fermi [4] à la fin des années 1920, peut être considéré comme l'ancêtre de la DFT.

Le modèle de Thomas-Fermi s'appuie sur un modèle statistique pour déterminer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux. Malgré quelques améliorations apportées, notamment, par Dirac (1930) [5] puis par Von Weizsäcker, [6] ce modèle n'a jamais dépassé le stade semi-quantitatif. Il a été quelque peu utilisé pour des équations d'états en matière condensée [7] mais s'est avéré incapable de décrire raisonnablement la liaison chimique [8].

En 1957, Kato montre que la densité électronique dans un champ coulombien présente des singularités au voisinage des noyaux. D'autre part, sa dérivée au voisinage d'un noyau ne dépend que de la charge de ce noyau [9], selon l'équation :

$$\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} |r - r_0| = -\frac{2\pi}{a_0} \rho(\vec{r}) \dots\dots\dots (1)$$

Pour un système moléculaire, le champ coulombien correspond au potentiel externe créé par les noyaux fixes (approximation de Born-Oppenheimer). Les résultats de Kato montrent donc qu'il est possible de remonter aux positions des noyaux et aux charges nucléaires à partir de la densité sphérique moyenne [10].

Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn (HK). En 1964, (HK) ont démontrés que toutes les propriétés d'un système dans son

état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique $\rho(r)$.

3- La densité électronique :

Les électrons sont définis comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace.

La densité de probabilité de présence d'un des électrons dans un volume dr est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\Psi(\vec{r}, s, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_n, s_n)|^2 ds d\vec{r}_2 ds_2 \dots d\vec{r}_n ds_n \dots (2)$$

Cette densité de probabilité de présence, ou densité électronique, présente deux propriétés importantes :

- d'une part, elle s'annule à l'infini quand $r \rightarrow \infty$
- et d'autre part, son intégration sur tout l'espace est égale à n (n : nombre total d'électron).

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(r) dr = n \dots (3)$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

4- Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Leur premier théorème établit en effet que le potentiel externe de tout système électronique est une fonctionnelle [11] de la densité électronique ρ de l'état fondamental. Comme, par ailleurs, le potentiel externe V_{eN} intervient dans l'expression de l'hamiltonien H de ce système, il apparaît clairement que la connaissance complète d'un système moléculaire à

l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, passe soit par la connaissance de sa fonction d'onde, soit par celle de la densité électronique. Ainsi, connaître l'une de ces fonctions, c'est connaître les autres.

$$E = F[\rho(r)] \dots\dots\dots (4)$$

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n V(r_i) \dots\dots\dots (5)$$

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \dots\dots\dots (6)$$

Avec :

$V(r_i)$: potentiel externe de l'électron i :

Ce potentiel correspond à l'attraction de l'électron (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

$\rho_0(r)$: exprime la densité électronique au point r (nombre d'électrons). En intégrant cette densité ponctuelle sur toute l'espace, on obtient le nombre total d'électrons :

$$\int \rho_0(r) dr = n \dots\dots\dots (7)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{eN}[\rho_0] \dots\dots\dots (8)$$

Avec :

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r) V(r) dr \dots\dots\dots (9)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r) V(r) dr + F[\rho_0] \dots\dots\dots (10)$$

Avec :

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \dots\dots\dots (11)$$

La fonctionnelle $F[\rho_0]$ est inconnue.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn repose sur le principe variationnel, la densité électronique du système à l'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle, c'est-à-dire que $(\delta E / \delta \rho)_{\rho=\rho_0} = 0$. Il stipule que pour toute

densité électronique différente de la densité électronique de l'état fondamental, l'énergie associée à est supérieure à l'énergie de l'état fondamental $E_0 \leq E(\rho(r))$ quelque soit ρ .

Ce théorème permet d'envisager la mise au point d'une méthode de recherche de l'état fondamental basée sur le principe variationnel par analogie avec les méthodes ab initio usuelles telles que la méthode Hartree-Fock et certaines méthodes post Hartree-Fock.

5- Méthodologie de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , ni comment déterminer ρ_0 , sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 . Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissant. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \dots\dots (12)$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\widehat{H}_S = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \dots\dots (13)$$

Avec: $h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_S(r_i) \dots\dots (14)$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \dots\dots (15)$$

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

Dans ces conditions, Kohn et Sham [2] ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel prend la forme suivante

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,k} \frac{Z_k |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 dv}{R_{ik}} + \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{2} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots\dots (16)$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notés, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux, le troisième terme est

l'énergie de répulsion coulombienne inter électronique classique et, le dernier terme, l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques :

$$E[\rho(r)] = V[\rho(r)] + T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots\dots(17)$$

➤ **Terme d'échange-corrélation :**

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant)

$$\Delta T = T[\rho] - T_S[\rho] \dots\dots (18)$$

Donc :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \dots\dots (19)$$

ΔV : est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle.

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \dots\dots (20)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation E_{xc} .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_S = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \dots\dots (21)$$

L'application du principe variationnel conduit aux équations aux valeurs propres de Kohn-Sham (KS):

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(1) \right] \theta_1^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \dots\dots(22)$$

On notera que les équations KS ne diffèrent des équations HF, que par le potentiel d'échange-corrélation qui remplace le potentiel d'échange.

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} , par rapport à la densité électronique [12] :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \dots\dots (23)$$

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$ dérivée de la fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ est exact, la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière itérative selon un processus self consistent (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de HF.

L'énergie du système polyélectronique est la somme de plusieurs termes s'exprimant comme des fonctionnelles de la densité, et notamment, sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles.

Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel de corrélation-échange :

$$E_{xc}[\rho] = T|\rho\rangle - T_s|\rho\rangle + V_{ee}|\rho\rangle - J|\rho\rangle \dots\dots(24)$$

Avec :

$T|\rho\rangle$: Énergie cinétique du système réel,

$V_{ee}|\rho\rangle$: Énergie de répulsion inter électronique totale.

$T_s|\rho\rangle$: Énergie cinétique du système fictif.

J : Énergie de répulsion coulombienne.

La performance de la DFT repose principalement sur le degré d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Trouver la meilleure approximation ou la forme exacte de est l'un des objectifs les plus importants dans la recherche en DFT.

6- Différents types de fonctionnelles :

6.1- Approximation de la densité locale (LDA) :

Les premières mises en œuvre de la méthode Kohn-Sham utilisaient des approximations locales de l'énergie d'échange corrélation. Ces fonctionnelles sont issues de l'analyse du gaz homogène, quand ρ varie lentement avec la position :

L'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \dots\dots (25)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \dots\dots (26)$$

Avec : $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}}\dots\dots (27)$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Il existe deux approches de cette méthode de la version LDA et la version polarisée de spin LSDA ou les densités électroniques $\rho_\alpha(r)$ et $\rho_\beta(r)$ remplacent la densité totale $\rho(r)$.

Les fonctionnelle LDA et LSDA les plus utilisées en physique sont connues pour donner des longueurs de liaison trop courtes, pour surestimer les énergies de liaison trop faibles. Cependant, si l'hypothèse du gaz homogène d'électrons peut se justifier dans certains cas, ce n'est pas la méthode de choix pour traiter les systèmes moléculaires [13].

6.2- Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Les approximations LDA et LSDA sont appropriées pour des systèmes dont la densité varie lentement en fonction de vecteur position ; Un moyen d'améliorer la fonctionnelle de corrélation est de la rendre dépendante à la fois de la densité locale et des variations locales de cette densité, c'est-à-dire du gradient de la densité.

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla_\alpha, \nabla_\beta) d\vec{r} \dots\dots (28)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \hat{E}_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + \hat{E}_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \dots\dots (29)$$

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développé par Becke en 1988 (B88) [14], elle contient un paramètre empirique ajusté sur les énergies d'échange connues des six atomes de gaz rares. Les corrections à l'énergie de corrélation les plus utilisées sont P86 de perdew (1986), PW91 de Perdew et wang (1991) (PW91) [15,16] ou LYP Lee, Yang et parr (1988) (LYP) [17]. Les fonctionnelles de types GGA ont prouvé leur efficacité pour les calculs moléculaires de structures par rapport à LDA notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Cependant des problèmes persistent sur des

données énergétiques très utiles en chimie quantique, telles que les énergies d'atomisation les énergies de liaison, les hauteurs de barrière des états de transition.

6.3- Fonctionnelles hybrides :

Afin d'améliorer les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été défini. Ces fonctionnels hybrides, cette approche permet de mieux rendre compte de l'énergie d'échange.

En effet, on calcule ici un terme d'échange exacte comparable à l'échange Hartree Fock mais calculé à partir des orbitales Kohn-Sham, Les fonctionnelles hybrides contiennent un terme d'échange LDA et le terme d'échange exacte ; Les plus utilisées sont celles dites B3 pour leurs trois paramètres a, b, c ajustés sur des énergies d'atomisation que contient leur forme générale

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LSDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{LSDA} + cE_c^{GGA} \dots\dots (30)$$

La fonctionnelle hybride B3LYP [18,19] est une combinaison de la fonctionnelle d'échange B88 et la fonctionnelle LYP de corrélation, elle donne généralement d'excellents résultats sur les structures électroniques et les propriétés associées, meilleurs que les résultats de la méthode MP2 pour des systèmes fortement liés.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \dots\dots (31)$$

Où E_c^{LYP} est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Parr, ΔE_x^{B88} celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont a=0,2 ; b=0,7 etc=0,8. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié. Généralement, a=0,2 est une valeur correcte pour de nombreux systèmes.

6.4- Théorie de la fonctionnelle de densité –Dispersion (DFT-D):

Récemment, la dispersion a été introduite dans la DFT par Grimme et Head-Gordon [7,9] dans MP2 en corrigeant l'énergie totale. Ces approches traitent la dispersion à l'aide d'une

correction empirique de l'énergie en $C_6^{ij}R_{ij}^{-6}$ ou R_{ij} est la distance interatomique et C_6^{ij} sont les coefficients de dispersion. L'énergie totale en DFT devient :

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \dots\dots (32)$$

Où l'énergie de dispersion est définie empiriquement par la loi :

$$E_{disp} = -S_6 \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f^{att}(R_{ij}) \dots\dots (33)$$

$$f^{att}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-D(R_{ij}/R_0-1)}} \dots\dots (34)$$

Où S_6 et D sont deux paramètres optimisés respectivement en accord avec la fonctionnelle utilisée et avec la fonction d'atténuation ($f^{att}(R_{ij})$). Cette dernière est nécessaire pour empêcher la divergence à courte distance. N représente le nombre d'atomes, R_0 est la somme des rayons atomiques de VDW des atomes i et j . Les coefficients C_6^{ij} sont obtenus en faisant la moyenne des valeurs atomiques. Les géométries et énergies obtenues avec la DFT-D sont en excellent accord avec les méthodes post-HF incluant la dispersion.

6.5- Approximation méta de gradient généralisé (Méta GGA):

Dans la pratique, les fonctionnelles GGA donnent de meilleurs résultats que les fonctionnelles LDA mais ne conduisent pas à une description précise de toutes les propriétés des molécules. C'est notamment le cas des spectres UV/visible pour lesquels les énergies de transition électronique restent sous-estimées. Il existe également des fonctionnelles méta-GGA, où la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend, en plus de la densité et de son gradient, de la dérivée seconde de la densité électronique (notamment).

$$E_{XC}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \Delta\rho) dr \dots\dots (35)$$

Des exemples de ce type de méta-GGA sont celles les fonctionnelles de Minnesota (MXX) développées par le groupe de Truhlar[10,20] de l'université de Minnesota appartenant à la famille Minnesota sont de troisième génération de fonctionnelle méta-GGA. On peut citer, M05, M06, M08, M11..... Etc.

6.6. Théorie de la fonctionnelles de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :

Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses [21]. Etant une méthode mono-déterminantale, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multi configurationnelles des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre ; comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est une approche qui décrit les excitations électroniques. Similairement au premier théorème de Hohenberg et Kohn de la DFT, le théorème de Runge-Gross [22] établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps ($v[\rho(r,t)]$) ; dès lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendants de la densité.

$$\rho(r, t) \leftrightarrow V[\rho(r, t)] + C(t) \leftrightarrow [\rho(r, t)]e^{-i\alpha(t)} \dots\dots (36)$$

Récemment van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $v_s(r,t)$ dont la densité électronique $\rho_s(r,t)$ est égale à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(r, t)$ [23].

$$\rho(r, t) = \rho_s(r, t) = \sum_i^N |\phi(r, t)|^2 \dots\dots (37)$$

Références

- 1- Hohenberg,P.;Kohn.W, Phys. Rev. 1964, 136, B846.
- 2- Kohn, W.; Sham, L. J, Phys. Rev. A 1965, 140, 1133.
- 3- Thomas, L. H, Proc. camb.Phil.soc.1927, 23,542.
- 4- Fermis, E, Z. Physik 1928, 48, 73.
- 5- Dirac, P. A. M, Proc. Camb. Phil. Soc, 1930, 26, 376.
- 6- Weizsacker, C. F. V, Z. Phys. A, 1935, 96, 431.
- 7- Grimme, S. J, Comput. Chem. 2006, 27, 1787.
- 8- Grimme, S. J, Comput. Chem. 2004, 25, 1463
- 9- Grimme, S.J.; Antony, J.; schwabe, T.; Muck-Lichtenfeld, C. org. Biomol. Chem. 2007, 5, 741
- 10- Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G, J. Chem. Phys.2005, 123, 161103.
- 11- Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G, J. Chem. Theory Compute. 2006, 2, 364.
- 12- Vosko, S. J,Wilk, L.; Nusair, M, Can. J. Phys.1980, 58, 1200.
- 13- Fabienne Bessac ; Etude théorique de gros Systèmes, 2004
- 14- Becke, A. D, Phys. Rev. B1988, 38, 3098.
- 15- Perdew, J. P, Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
- 16- Perdew, J. P.; Wang, Y, Phys. Rev. B 1992, 45, 244.
- 17- Lee, C.; Yang,W.;Parr, R. G, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- 18- Becke, A.D, J. Chem. Phys. 1993, 98, 1372.
- 19- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G, Phys. Rev. B 1988, 37,785.
- 20- Zhao, Y.; Truhlar, D. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (TheoreticaChimicaActa) 2008, 120, 215.
- 21- Perdew, J. P.; Ruzsinszky,A, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, *J. Chem. Theory*
- 22- E. Runge.; E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 1984, 52, 997.
- 23- Van Leeuwen, R, Int. J. Mod. Phys. B 2001, 15, 1969.



Chapitre II :
Cinétique chimique

1- Introduction :

La notion de cinétique chimique mise en évidence par les travaux de WENZEL au XVIII^e siècle lors d'une étude de la corrosion des métaux par les acides, et l'introduction du facteur temps dans la chimie, En effet, les réactions chimiques ne sont pas instantanées ; même les réactions les plus rapides exigent un certain délai. Par la suite WILHELMY (1850) met en évidence la proportionnalité entre les vitesses de réaction et les concentrations des réactifs dans l'inversion du saccharose par les acides. Les véritables débuts de la cinétique chimique datent en 1884, année de la parution de l'étude de la dynamique chimique de Van'tHoff. Jusque-là, les chimistes ne considéraient que l'état initial et l'état final d'une réaction et si la thermodynamique permet en principe de reconnaître les conditions dans lesquelles telle réaction est réalisable, elle n'indique pas les moyens à mettre en œuvre pour vaincre l'inertie chimique qui s'oppose généralement à la transformation du système. La cinétique chimique permet de connaître les modalités de transformation qui se produisent au cours d'une réaction en s'appuyant sur la structure des molécules qui interagissent ou qui interviennent comme catalyseur , sur leur géométrie, leur propriétés , sur leur probabilité de rencontre. Le premier objectif dans l'étude cinétique d'une réaction donnée est de reconnaître ces divers facteurs en vue d'en faire une étude quantitative.

2- Vitesse d'une réaction chimique :

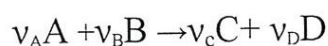
La vitesse de la réaction est une grandeur expérimentale. Elle correspond au nombre de moles qui réagissent dans l'unité de temps.

La vitesse de la réaction, dans un intervalle de temps donné, à une température déterminée, est égale à la variation de la concentration par rapport au temps.

La vitesse de disparition des réactifs est comptée négativement et celle d'apparition des produits et comptée positivement. Elles sont égales en valeur absolue, au temps t.

2.1- Loi de vitesse d'une réaction élémentaire :

Les lois de vitesse des réactions élémentaires sont simples. Ce sont des réactions ordonnées, avec un ordre partiel par rapport à chaque réactif égal à son coefficient stœchiométrique, de sorte que l'ordre global est donné par la molécularité de la réaction. Ceci signifie que pour une réaction chimique élémentaire schématisée par l'équation :



La vitesse de réaction s'écrit selon l'équation :

$$V = k[A]^{v_A}[B]^{v_B} \dots\dots(1)$$

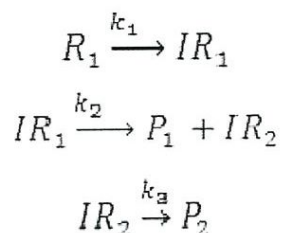
Le paramètre k , indépendant de la concentration en réactifs, est appelé *constante de vitesse*. Sa dimension varie selon l'ordre de la réaction. Ainsi pour une réaction d'ordre 1, elle est homogène à une fréquence, alors que pour une réaction biomoléculaire, elle est homogène au rapport d'une fréquence et d'une concentration [1].

2.2- Loi de vitesse d'une réaction complexe :

Les lois de vitesse des réactions complexes sont souvent bien plus compliquées et n'admettent pas nécessairement d'ordre. Néanmoins, dans de nombreux cas il est possible d'observer un ordre global apparent v_{app} à la réaction, pas nécessairement entier, et une constante de vitesse apparente k_{app} .

2.2-1 Etape cinétiquement déterminante :

Dans certaines réactions complexes, et plus particulièrement dans le cas des réactions dites par stades, dont voici un exemple schématique :



Il est possible qu'un seul processus élémentaire impose sa vitesse à la réaction globale. On parle alors d'étape cinétiquement déterminante. Il s'agit en général de l'étape dont la vitesse est la plus lente, que ce soit en raison d'une faible constante de vitesse, ou d'une faible concentration en réactif. De plus, elle doit constituer un passage obligé vers la formation des produits. Identifier l'étape cinétiquement déterminante quand elle existe peut se révéler très utile pour comprendre le mécanisme de la réaction [2].

2.2.2- Energie d'activation-Equation d'Arrhenius :

Lors d'une réaction chimique, pour la transformation des réactifs en produits, on admet que seulement une partie des collisions qui interviennent entre les molécules, sont efficaces, donc aboutissent aux produits.

La vitesse des réactions chimiques varie avec la température, ce qui signifie qu'une constante de vitesse, k , correspond toujours à une température donnée, qu'il faut spécifier.

Le fait que la vitesse de la réaction augmente avec la température laisse supposer que l'activation des molécules dépend de leur énergie, notamment de leur cinétique des molécules qui se transforme en énergie potentielle lors des collisions. Pour réagir, les molécules doivent attendre un seul énergétique, celui du complexe activé.

Du diagramme ci-dessous, il résulte une différence d'énergie entre les molécules qui réagissent et le complexe activé. Cette différence représente l'énergie d'activation c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour amener les réactifs dans un nouvel état, celui de complexe activé, qui permet la rupture des liaisons existantes et la formation de nouvelles liaisons, pour conduire aux produits. Autrement dit, L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie minimale nécessaire qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'il y ait une réaction chimique [3].

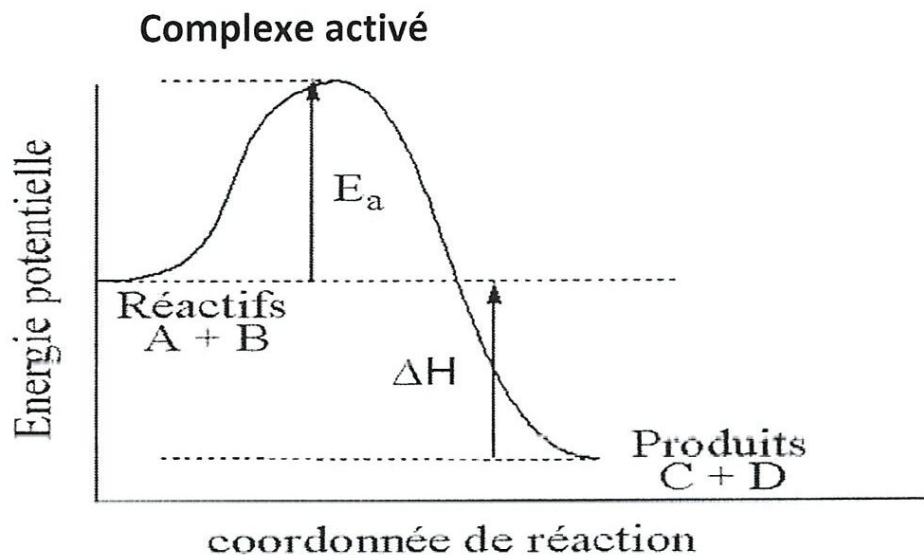


Figure 2.1 : énergie potentielle en fonction des coordonnées de la réaction

Des 1878, J. J. Hood [4,5] remarquait que la constante de vitesse apparente k_{app} des réactions chimiques qu'il étudiait dépendait de la température T selon une loi du type :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \dots\dots(2)$$

La relation d'Arrhenius relie la constante de vitesse à l'énergie d'activation et à la température. La vitesse augmente de façon exponentielle avec la température.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots(3)$$

Où K : constante de vitesse.

T : température en K (kelvin).

R : constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

E_a : énergie d'activation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (joule par mol).

A : Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence, valeur qui dépend des collisions [6].

3- Surface d'énergie potentielle associée à une réaction chimique :

C'est probablement à René Marcelin [7,8] que l'on doit l'utilisation de surfaces d'énergie potentielle en cinétique chimique. Sous cette appellation se cache la surface décrite par l'énergie totale d'un système moléculaire dont les noyaux seraient immobiles, lorsqu'elle est exprimée comme une fonction des positions relatives de ces derniers. Un point de la surface correspond à une géométrie donnée du système.

Par conséquent, une réaction chimique se traduit par un déplacement du point représentatif du système au cours de l'évolution de sa géométrie vers celle du ou des produit(s) à partir de celle du ou des réactif(s).

Toute structure moléculaire est associée une série d'états électroniques, et qu'à chacun d'eux correspond une énergie, l'état de plus basse énergie étant alors l'état fondamental.

3.1- Coordonnées internes :

Les positions relatives des différents noyaux atomiques constituant le système moléculaire peuvent être décrites à l'aide de divers paramètres géométriques tels que des distances interatomiques, des angles de valence ou encore des angles dièdres [9]. Dans le cas d'un système moléculaire constitué de N noyaux, $3N-6$ paramètres géométriques indépendants permettent ainsi de décrire la géométrie.

On parle de $3N-6$ coordonnées internes. Compte-tenu de ce nombre, pour la plupart des réactions chimiques, la surface d'énergie potentielle est en réalité une hyper surface qu'il n'est pas possible de représenter dans l'espace à 3 dimensions.

3.2- Points caractéristiques d'une surface d'énergie potentielle :

Comme toute surface, la surface d'énergie potentielle peut présenter différents types de points critiques au sens topologique du terme :

- minimum local ou global
- maximum local ou global
- point de selle d'ordre 1, 2, 3..., ou $3N-7$.

Les minima, globaux ou locaux, correspondent à des géométries «stables» du système moléculaire. Typiquement, les points représentatifs des réactants, des produits et des intermédiaires réactionnels correspondent à des minima de la surface d'énergie potentielle.

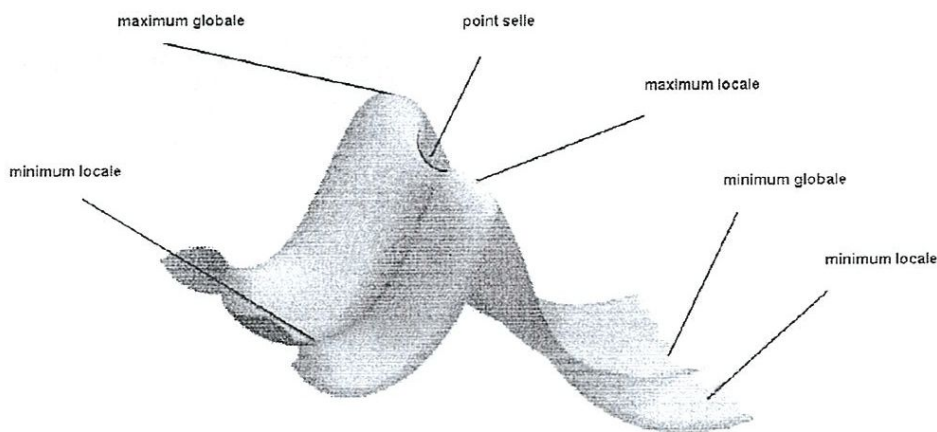


Figure 2.2 : Surface d'énergie potentielle idéale

3.3- Chemin d'énergie minimum et coordonnée de réaction :

Il existe une infinité de chemins sur la surface d'énergie potentielle permettant de relier le point représentatif du ou des réactant(s) et le point représentatif du ou des produit(s). Tous sont appelés chemins de réaction et leurs abscisses curvilignes correspondent à autant de coordonnées de réaction selon les barrières d'énergie à franchir, le fait que le système suive tel ou tel chemin est plus ou moins probable. Bien que dans la réalité toutes les molécules de réactants se transformant en produits ne le fassent pas obligatoirement en suivant le même chemin, on recherche les chemins d'énergie minimum définis comme ceux le long desquels chaque géométrie correspond à un minimum d'énergie selon toutes les coordonnées autres que la coordonnée de réaction. Pour une même réaction chimique, plusieurs chemins d'énergie minimum peuvent exister [10].

3.4- Etat de transition :

Les maxima d'énergie potentielle selon les chemins d'énergie minimum correspondent en réalité à des points de selle d'ordre 1 de la surface d'énergie potentielle. Ils correspondent à un maximum d'énergie potentielle selon la coordonnée de réaction, et à un minimum d'énergie selon les $3N-7$ autres coordonnées. On les appelle états de transition. Ils jouent un rôle particulier au regard d'une théorie qui sera développée plus tard [11 - 12].

4. Théorie de l'état de transition (complexe activé) :

La théorie de l'état de transition est la plus importante et fructueuse théorie à partir de laquelle on peut fonder une compréhension sur la dynamique de la réaction chimique [11]. Pour les chimistes, elle est connue comme la TST (*transition state theory*), d'autres noms ont été proposés pour cette théorie, comme *la théorie du complexe activé*, la théorie de vitesse absolue et TST classique [10,12]. La théorie dite du "complexe activé", développée

principalement par H. Eyring et M. Polanyi dans les années 1930 permet pour décrire la formation d'un complexe intermédiaire élevée ou complexe activé lequel se décomposerait pour donner les produits de réaction.

La réaction avance via une «coordonnée de réaction», généralement considérée comme étant négatif au réactif, nul au TS et positif au produit [13]. La coordonnée de réaction conduit le réactif au produit le long d'un chemin où l'énergie est aussi faible que possible, et le TS est le point où l'énergie est au maximum. Dans le cas multidimensionnel c'est donc un premier point selle sur la surface d'énergie potentielle, un maximum dans la direction de coordonnée de réaction et un minimum le long de toutes les autres coordonnées (**Figure 6**).

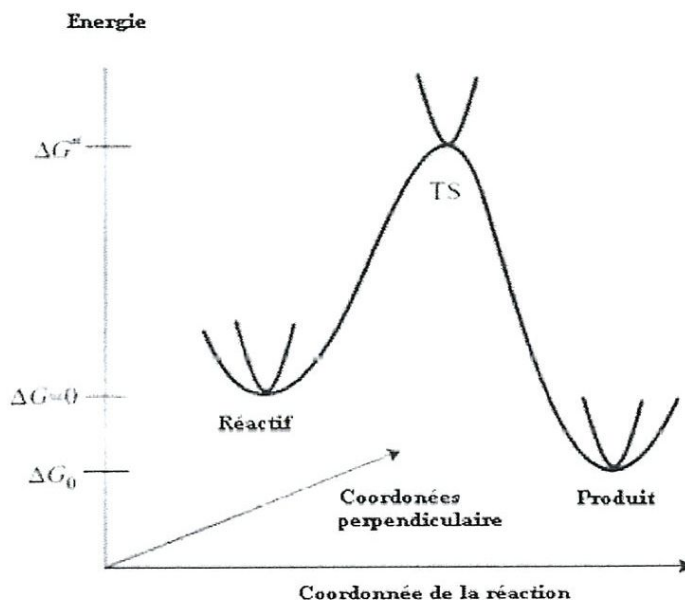


Figure 2.3 : la variation de la surface d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction

4.1- Vitesse de réaction selon la TST :

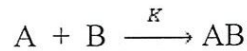
La théorie du complexe activé qui permet le calcul de la constante de vitesse k d'une réaction entre deux molécules, à partir des propriétés microscopiques de ces molécules. Elle est basée sur quatre hypothèses [14 - 16]:

- Il existe une surface, située au niveau de l'état de transition, divisant la surface d'énergie potentielle entre la région des réactifs et la région des produits. Les trajectoires traversant cette surface en provenance de la réaction des réactifs et en direction de la région des produits ne peuvent conduire qu'à la formation des produits.

- Même lorsque réactifs et produits ne sont pas à l'équilibre chimique, les réactifs sont en équilibre avec les complexes actifs (systèmes moléculaires à l'état de transition).
- Dans leur région, les molécules de réactifs sont à l'équilibre thermique.

- La réaction chimique est électroniquement adiabatique, et ceci même au voisinage de l'état de transition.

Considérant la réaction élémentaire suivante:



La vitesse pour cette réaction biomoléculaire peut s'écrire comme :

$$v = k[A][B] \dots\dots(4)$$

Selon la théorie du complexe activé, une réaction peut être représentée comme ceci ;



La vitesse pour cette réaction peut s'écrire comme :

$$v = k^*[AB^*] \dots\dots(5)$$

La réaction au-dessus est une réaction à deux étapes. La première étape de cette réaction est réversible et la deuxième étape est irréversible. La première étape de la réaction peut être décrite comme une réaction régulière, dont la constante d'équilibre K_c est décrite comme ;

$$K_c = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \dots\dots(6)$$

K_c : Constante d'équilibre thermodynamique. En combinant les équations (5) et (6), on obtient :

$$v = k^*K_c[A][B] \dots\dots(7)$$

On comparant avec l'équation cinétique (4) pour la réaction $A + B \rightarrow AB$, on a donc :

$$k = k^*K_c \dots\dots(8)$$

D'après la mécanique quantique et statistique :

$$k^* = \frac{k_B T}{h} \dots\dots(9)$$

D'après l'équation (9) et (7), on obtient :

$$v = \frac{k_B T}{h} K_c [A][B] \dots\dots(10)$$

Avec : $k = \frac{k_B T}{h} K_c \dots\dots(11)$

La constante d'équilibre obéit à la loi de la thermodynamique est :

$$K_c = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \dots\dots(12)$$

Où ΔG^* est la variation de l'enthalpie libre.

$$\Delta G^* = -RT \ln K_c \dots\dots(13)$$

La thermodynamique relie la variation de l'enthalpie libre avec celle de l'enthalpie ΔH^* et l'entropie ΔS^* de la réaction de formation du complexe activé :

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \dots\dots(14)$$

À partir des équations (7) et (8), on obtient :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \dots\dots(15)$$

Dans ces conditions, la constante de vitesse k est donnée par l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \dots\dots(16)$$

En reportant dans l'expression de la vitesse V , on obtient :

$$v = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) [A][B] \dots\dots(17)$$

k_B : Constante de Boltzmann

h : Constante de Planck

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

ΔS^* : Entropie libre d'activation

ΔH^* : Enthalpie d'activation

ΔG^* : Enthalpie libre d'activation

Les valeurs d'activation des grandeurs thermodynamiques correspondent à leurs variations molaires pour aller des réactifs aux complexes activés.

Il est intéressant de remarquer que dans le cadre de la théorie de l'état de transition, pour connaître la constante de vitesse d'une réaction élémentaire, il suffit de connaître les paramètres thermodynamiques du (ou des) réactif(s) et ceux de l'état de transition.

2.4. Equation d'Arrhenius sur la base de la TST :

L'équation d'Eyring introduit le même type de dépendance entre constante de vitesse d'une réaction élémentaire et température que la loi empirique d'Arrhénius. Cependant, L'énergie d'activation E_a que l'on peut déduire d'une étude cinétique expérimentale et l'enthalpie d'activation ΔH^* que l'on peut tirer du calcul de la surface d'énergie potentielle n'ont pas exactement la même signification physique. Il est important d'arriver à relier les deux afin

de pouvoir établir une comparaison expérience/calcul. Ce lien dépend de la moléularité de la réaction élémentaire, ainsi que du milieu dans lequel elle se déroule (phase gazeuse/phase liquide). Ainsi, en phase gazeuse, il est clairement établi que :

$$E_a = \Delta H^* + RT(1 - \Delta n^*) \dots\dots(18)$$

Où $(1 - \Delta n^*)$ est défini comme la moléularité du processus.

En phase liquide, on considère généralement que le lien entre énergie d'activation et enthalpie d'activation est donnée par [17] :

$$E_a = \Delta H^* + RT \dots\dots(19)$$

L'isochore Van't Hoff pour cette réaction est donnée par :

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \dots\dots(20)$$

ΔH^* est la chaleur de formation du complexe activé.

D'après l'équation (8), on peut écrire :

$$\ln k = \ln k^* + \ln K_c \dots\dots(21)$$

La constante d'équilibre K_c dépend de la température suivant l'équation d'Arrhenius. Sa dépendance en température est beaucoup plus importante que la dépendance pour la constante k^* . On suppose que la constante k^* est indépendante de la température, et on dérive ce qui est en fonction de la température, on a :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} \dots\dots(22)$$

En insérant cette relation dans l'équation (20), on obtient la loi d'Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \dots\dots(23)$$

En conclusion, l'énergie d'activation de la réaction directe n'est que la chaleur de réaction de la formation du complexe activé à partir des réactifs.

2.5. Exploration de la surface d'énergie potentielle :

2.5.1. Identification des points stationnaires :

D'après la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse d'une étape élémentaire se déduit de la différence d'énergie entre le(s) réactif(s) et l'état de transition. Il faut donc être en mesure d'identifier sur la surface d'énergie potentielle les positions relatives des noyaux correspondant à des réactifs, et celles correspondant à des états de transition. Pour cela, il suffit d'explorer leurs caractéristiques topologiques :

- les réactifs sont des minima globaux ou locaux de la SEP.
- les états de transition sont des points de selle d'ordre 1 de la SEP.

Les réactifs et états de transition correspondent donc à un gradient nul d'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires. Par contre, dans le cas d'un réactif, la matrice hessienne de l'énergie potentielle ne doit avoir que des valeurs propres positives ; alors que dans le cas d'un état de transition, une et une seule de ces valeurs propres doit être négative.

a) Optimisation de la géométrie :

L'optimisation de la géométrie constitue souvent la première étape de l'étude d'une molécule à l'aide de méthode de calcul. Cette opération vise en générale à repérer un minimum sur la surface d'énergie potentielle afin de prédire les structures d'équilibres de système moléculaires (toutefois, elle peut également servir à localiser des structures de transitions).

Pour cette raison, les optimisations de la géométrie en vue d'obtenir un minimum sont appelées aussi des minimisations.

b) Calcul des fréquences :

Le calcul des fréquences permet d'accéder à l'énergie totale du système à 0 K (somme de l'énergie potentielle et de l'énergie de vibration de point zéro), ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques du système, en particulier l'énergie libre de Gibbs [13].

La distribution entre les points minima et le point de selle peut se faire à l'aide des calculs de fréquences permettront de dégager tout un ensemble d'informations : des fréquences, des intensités, les modes normaux correspondants, l'énergie point zéro de la structure et diverses propriétés thermodynamiques.

Les fréquences inférieures à zéro sont appelées fréquences imaginaires.

Le nombre de fréquence imaginaires définit le type de point stationnaire auquel correspond la structure moléculaire donnée.

Par ordre. Ainsi, le minimum n'aura aucune fréquence imaginaire, et une structure de transition ordinaire aura une seule fréquence imaginaire puisqu'il s'agit d'un point de selle de premier ordre. Par définition, une structure comptant une fréquence imaginaires est un point de selle d'énème.

2.5.2. Réaction de coordonnées intrinsèques (*Intrinsic Reaction Coordinate* IRC) :

Une fois que l'état de transition d'une étape élémentaire a été localisé sur la SEP, il serait intéressant d'étudier l'évolution du système moléculaire pour se transformer en produit(s) à partir du ou des réactif(s), i.e. son évolution le long du chemin de réaction. Ceci peut par exemple permettre d'identifier un intermédiaire réactionnel.

On s'intéresse en particulier au chemin de réaction d'énergie minimale. La coordonnée de réaction associée à ce chemin, s , est alors appelée coordonnée de réaction intrinsèque (IRC pour *Intrinsic Reaction Coordinate*) [18,19]

L'une de meilleures méthodes utilisées pour suivre le chemin IRC, la méthode de Gonzales-Schlegel (en utilisant le mot clé IRC sur Gaussian). L'algorithme est illustré dans la figure (2.4) Pour l'utilisation des méthodes de chemin de réaction, l'IRC, avec une exigence d'un pas faible, peut-être une méthode très sophistiquée.

Physiquement, le chemin de réaction d'énergie minimale est le chemin de réaction que suivrait le système pour aller des réactifs aux produits avec une énergie cinétique constamment nulle. [20].

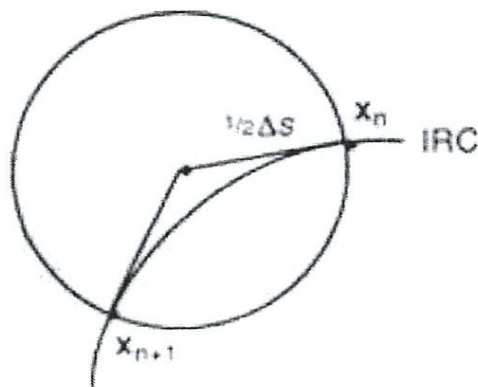
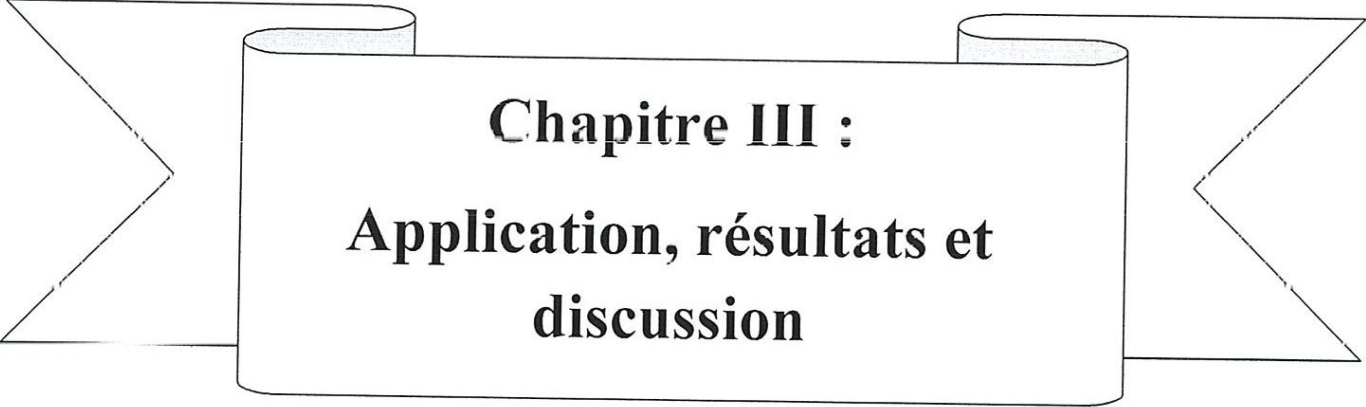


Figure 2.4: Illustration de la méthode d'optimisation contrainte de Gonzales-Schlegel pour suivre un IRC

Références

1. Van'tHoff, J. H. Etudes de dynamique chimique, F. Muller and Company, Amsterdam, 1884.
2. Laidler, K. J, J. Chem. Educ. 1988, 65, 250.
3. Gruia, M.; Polisset, M. cinétique chimique, Ellipses édition Marketing S.A, 2001
4. Hood, J. J, Phil. Mag. 1878, 6, 371.
5. Hood, J. J, Phil. Mag. 1885, 20, 323.
6. Arrhenius, S. Z. Chem. Phys. 1889, 4, 226.
7. Marcelin, R.;Hebd, C. R, Séances. Acad. Sci. 1914, 158, 116.
8. Marcelin, R. Thèse intitulée « Contributions à la cinétique physico-chimique », Gauthier-Villars, Paris, 1914.
9. Levine, I. N, Quantum Chemistry, Fifth Edition, Prentice-Hall, 2000.
10. Tuckerman, M. E, J. Phys. Condens. Matter. 2002, 14, 1297.
11. Evans, M. G.; Polanyi, M. Trans. Faraday. Soc. 1935, 31, 875.
12. Eyring, H. J. Chem. Phys. 1935, 3, 107.
13. Eyring, H. Chem. Rev. 1935, 17, 65.
14. (a) Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, first Edition, Wiley, 1999;
(b) Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, Second Edition, Wiley, 2007.
15. Truhlar, D. G.; Garrett, B. C.; Klippenstein, S. J, J. Phys. Chem. 1996, 100, 12771.
16. Wigner, E. Trans. Faraday. Soc. 1938, 34, 29.
17. Laidler, K. J. Theories of chemical reaction rates, McGraw-Hill series in advanced chemistry, McGraw-Hill Inc, 1969.
18. Helrich, C. S. Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
19. Fukui, K, Acc. Chem. Res. 1981, 14, 363
20. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B, J. Chem. Phys. 1990, 94, 5523.



Chapitre III :
Application, résultats et
discussion

1. Introduction :

Les composés insaturés possédant une liaison carbone-carbone double réagissent avec divers espèces actives dans l'atmosphère, tels que les radicaux OH et NO₃, les molécules O₃, et les atomes Cl et O(³P) [1,2].

Les réactions chimiques de type atmosphérique possèdent des caractéristiques d'importance capitale pour l'environnement. Les réactions de O(³P) avec les oléfines, en particulier, sont d'une grande importance dans la chimie de l'atmosphère, la compréhension des processus de combustion et des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. Les réactions atmosphériques des alcènes avec l'oxygène triplet sont caractérisées par l'addition principalement sur le carbone le moins substitué de la double liaison et donnent lieu à plusieurs produits [3,4].

Il existe plusieurs études expérimentales sur l'addition de O(³P) sur les alcènes, qui se suit par des réarrangements moléculaires pour former d'autres produits [5-7].

Les produits d'addition du O(³P) sur les alcènes peuvent être expliqués par le mécanisme suivant:

- 1) O(³P) favorise l'addition sur le carbone le moins substitué de la double liaison.
- 2) Le produit initial d'addition (un biradical triplet) se réarrange en produits finaux par :
 - i) Fermeture de cycle (pour former un époxyde).
 - ii) Migration d'un atome d'hydrogène de l'atome de carbone C₁ auquel O(³P) se fixe à l'autre atome de carbone C₂ de la double liaison (pour former des composés carbonylés) [7].

2. Sources des atomes d'oxygènes triplets :

L'atome d'oxygène à l'état fondamental, ou $O(^3P)$, se trouve souvent être le sous-produit de nombreuses réactions de photosynthèse dans l'atmosphère. L'atome est constitué de deux électrons non appariés (état triplet). Une situation particulière qui génère $O(^3P)$ commence par la photolyse de l'ozone [5] :

- 1) $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$
- 2) 2a) $O(^1D) + O_2 + N_2 \rightarrow N_2O + O_2$
 2b) $O(^1D) + O_2 + N_2 \rightarrow O(^3P) + O_2 + N_2$
- 3) $O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$
- 4) $O(^3P) + \text{oléfine} \rightarrow \text{produits}$

3. Réactions des alcènes avec les atomes d'oxygène triplet:

Il a été observé expérimentalement, depuis plusieurs décennies, que les réactions entre les alcènes et $O(^3P)$ se produisent. Une application importante de l'étude des réactions d'alcène/ $O(^3P)$ est de comprendre le processus de combustion des hydrocarbures [6,8]. L'exploration des chemins réactionnels, en utilisant des approches théoriques, contribue à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et, par conséquent, amélioration des conditions ambiantes, tels que l'efficacité de combustion.

La première étape de cette réaction est l'addition de l'atome $O(^3P)$ sur la double liaison carbone-carbone formant un biradical triplet [5,9].

La cinétique d'oxydation du 1,3-butadiène ($1,3-C_4H_6$) est considérablement importante pour le développement hiérarchique des mécanismes cinétiques de la combustion des hydrocarbures. Plusieurs publications [10,11], ont signalé un modèle cinétique complet de combustion d'allène, de propyne, de propène et de propane. Ce modèle utilise GRIMECH 1.2 [12] en tant que sous-ensemble cinétique C_1-C_2 , avec la réaction de la combustion d'éthylène et d'acétylène [13, 14].

Laskin et al, ont rapporté une étude cinétique expérimentale et de modélisation de l'oxydation du 1,3-butadiène, une étape récente dans le sens d'un modèle cinétique complet et cohérent de combustion des hydrocarbures liquides. Brezinsky et al. ont examiné l'oxydation du 1,3-butadiène dans un réacteur à écoulement atmosphérique à une température de 1100 K.

Leur analyse a révélé que la concentration de crotonaldéhyde $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ a culminé à un moment de réaction précoce. Il a été conclu que le crotonaldéhyde était formé à partir de 3-butenal $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CHO}$ en raison de l'isomérisation rapide lors du passage à travers le système d'injection de chromatographie en phase gazeuse (GC). Suite à cette analyse, Brezinsky et al [15]. a supposé que l'oxydation du 1,3-butadiène commence principalement par l'ajout d'atomes O à la double liaison pour former 3-butenal. Ceci est suivi par sa décomposition en allyl et CO :

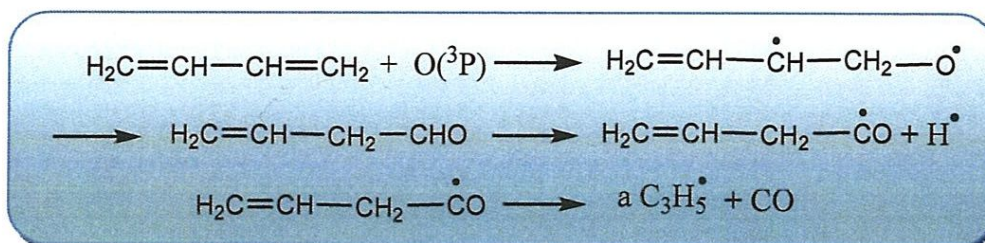


Figure 3.1 : l'addition de $\text{O}({}^3\text{P})$ sur le butadiène.

Ils ont également constaté que l'extraction d'hydrogène du 1,3-butadiène par Les radicaux et OH^\bullet pour donner les isomères $\text{CH}_2 = \text{CH-}\dot{\text{C}} = \text{CH}_2$ (*i*- C_4H_5) et $\text{CH}_2 = \text{CH-CH} = \dot{\text{C}}\text{H}$ (*n*- C_4H_5) peuvent également jouer un rôle important dans l'oxydation du butadiène.

4. Méthodologie de travail :

Les calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian 09 [16] en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec les bases 6-31G (d) et 6-311G (d,p) [17] et la théorie des perturbations Møller-Plesset d'ordre 2 « MP2 » [18] avec la base 6-31G(d). Nous avons effectué des optimisations de géométrie suivies par les calculs de fréquences au même niveau de la théorie ont été effectuées pour tous les points stationnaires des réactifs, des produits et des états de transition (TS) pour l'addition de l'oxygène triplet $\text{O}({}^3\text{P})$ sur le butadiène.

4.1- Recherche de l'état de transition :

Les états de transition ont été déterminés en utilisant deux approches, QST2 et QST3 [19]. La méthode QST2 consiste à localiser l'état de transition au départ de 2 structures, celle du réactif et du produit [20,21]. Une fois l'état de transition est localisé, les trois structures, celle de l'état de transition, du réactif, et du produit final, sont soumis à un calcul QST3 qui permet de déterminer un autre état de transition plus exact. Cet état est un point de selle d'ordre 1, il possède une et une seule fréquence imaginaire négative de vibration [22].

4.2- Calcul IRC :

Pour vérifier que la structure ainsi optimisée et représentative de la coordonnée de réaction souhaitée, il est nécessaire d'effectuer un calcul IRC (Intrinsic reaction coordinate) [23] qui permet, à partir de la structure de l'état de transition, de descendre la pente vers les intermédiaires en suivant la direction indiquée par le mode normale de vibration de la fréquence imaginaire.

Nous avons utilisé les résultats de fréquence dans le calcul IRC qui permettent de vérifier les structures des états de transition qui connecte les deux minimums.

5. Résultats et discussion :

La réaction d'oxydation du 1,3-butadiène par $O(^3P)$ conduit à la formation de quatre produits différents selon le chemin suivi (P1, P2, P'1 et P'2). Le bilan énergétique (Schéma 1) de cette réaction va être calculé et discuté pour mieux comprendre et expliquer le chemin préféré qui conduit à un produit majoritaire.

Pour cela, les différents réactifs, produits, intermédiaires réactionnels ainsi que les états de transition sont soumis à des optimisations par les méthodes B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d,p) et MP2/6-31G(d) suivies par un calcul de fréquences afin de vérifier les points obtenus (minimum global, minimum local et état de transition). Les paramètres thermodynamiques tels que, les enthalpies, les enthalpies libres relatives et les entropies sont aussi calculés à 298K.

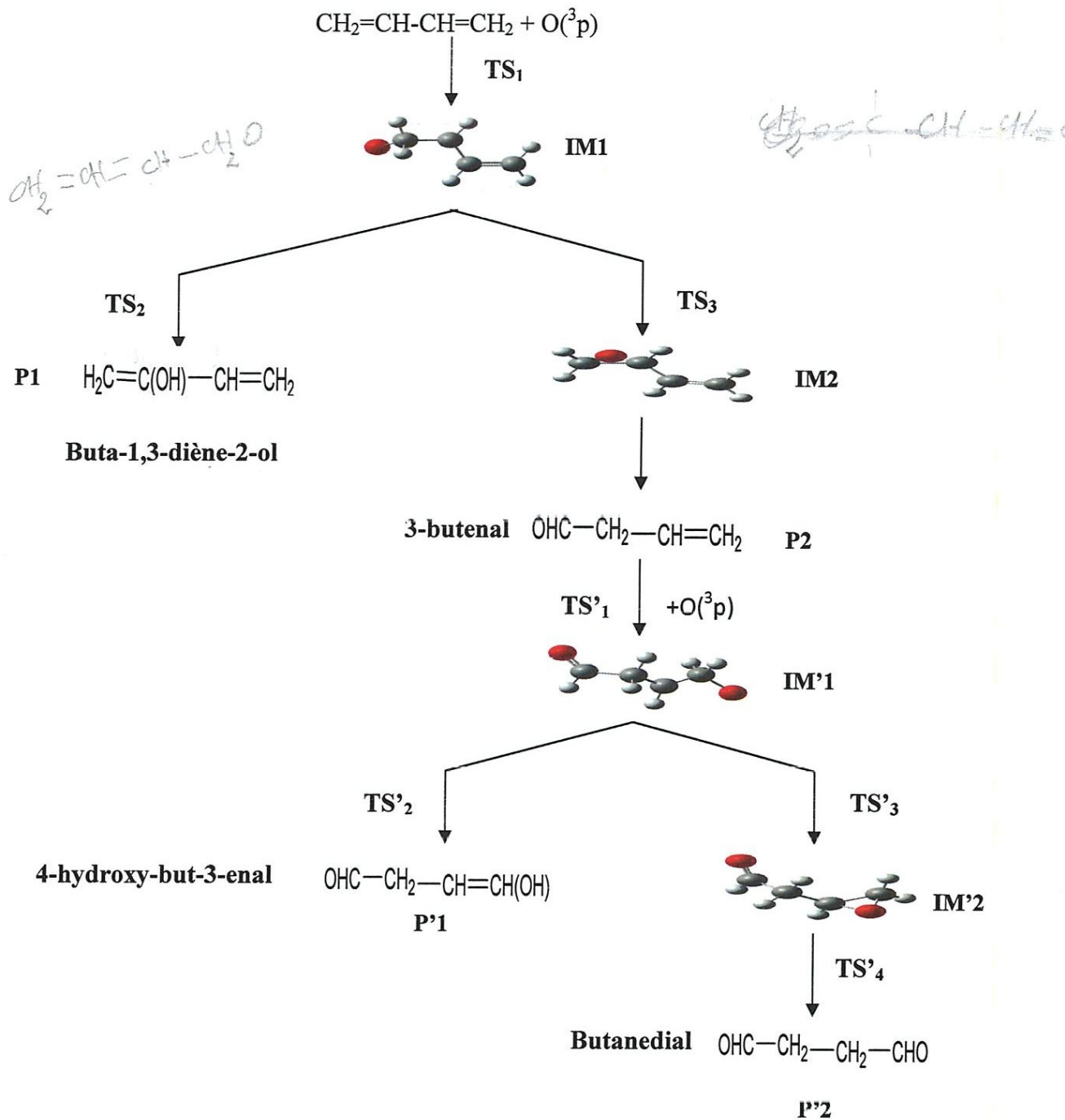


Schéma 3.1 : Représentation schématisée des différents chemins possibles de la réaction du 1,3-butadiène avec O(^3P).

Oxydation de 1,3-butadiène par l'oxygène triplet O(³P)

Tableau 3.1 : Propriétés thermodynamiques ΔH (kcal), ΔG (kcal) et ΔS (cal/mol. Kelvin) des réactifs, produits, intermédiaires et des états de transition calculés

par les méthodes B3LYP/6-31G(d), 6-311G(d,p) et MP2/6-31G(d) :

	B3LYP												ΔH°_{exp}
	6-31G(d)			6-311G(d,p)			MP2						
	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	ΔH	ΔG	ΔS	
CH₂=CH-CH=CH₂(^s) + O(³P)(^b)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Produit 1	-99.64	-87.43	-31.13	-120.24	-110.35	-32.88	-112.67	-127.49	-28.63	-103.61 ^(c)			
Produit 2	-103.54	-94.96	-28.5	-95.14	-85.87	-31.35	-97.61	-111.18	-24.57	-118.76 ^(d)			
IM1	-90.361	-67.979	-32.45	-60.03	-52.62	-28.72	-4.11	-18.31	-26.26	-98.18 ^(e)			
IM2	-75.929	-51.665	-32.52	-68.15	-51.36	-33.02	0.91	-13.92	-27.93				
TS1	31.37	22.17	-30.89	51.22	41.95	-31.71	10.95	10.78	-27.97				
TS2	-14.43	-4.60	-31.35	-50.59	-41.32	-31.71	-0.34	-15.17	-27.34				
TS3	-52.08	-24.05	-31.90	-53.10	-42.58	-32.81	15.97	-5.76	-26.90				
TS4	-30.75	-22.17	-30.61	-59.35	-45.08	-32.15	28.52	6.79	-28.23				

^(a)Réf. [24] ^(d)Réf. [27]

^(b)Réf. [25] ^(e)Réf. [25]

^(c)Réf. [26]

Les enthalpies et les enthalpies libres relatives (kcal/mol , 1atm et 298K) des points stationnaires importants le long de la réaction du 1,3-butadiène + O(³P) (addition et abstraction de H) calculées au niveau B3LYP et MP2/6-31G (d) sont présentées dans le tableau 3.1 (par rapport aux réactifs).

On remarque que toutes les valeurs des enthalpies et des enthalpies libres sont négatives, la réaction est donc spontanée exothermique.

Comparant les résultats obtenus avec ceux expérimentaux on peut constater que :

- D'après les enthalpies expérimentales, le produit P1 est moins stable que P2, en effet le produit1 dans sa forme énol peut se transformer à la forme cétone par tautomérisation.
- Le meilleur accord avec les enthalpies de réaction expérimentales est obtenu avec la méthode B3LYP /6-31G(d), avec une erreur relative de 3.83 %. Les enthalpies de réaction calculées au niveau MP2 donnent des erreurs plus grandes.
- Étant donné que le résultat B3LYP /6-31G(d) est le plus proche de la valeur expérimentale [24], on constate que cette méthode reproduit mieux les résultats expérimentaux en favorisant la formation de P2.
- Contrairement à la méthode B3LYP/6-31G(d), les deux méthodes B3LYP/6-311G (d,p) et MP2/6-31G(d) favorisent la formation de P1

Les valeurs des entropies ΔS sont négatives synonymes de l'augmentation de l'ordre dans cette réaction.

Etude théorique de l'oxydation atmosphérique des diènes conjugués

Tableau 3.2 : Energies relatives corrigées point-zéro et non corrigées (kcal) et moment dipolaire μ (Debye) des réactifs, produits, intermédiaires et des états de transition calculés par les méthodes B3LYP/ 6-31G (d), 6-311G (d,p) et MP2/6-31G(d)

	B3LYP						MP2		
	6-31G(d)			6-311G (d, p)			6-31G(d)		
	ΔE	ΔE_{ZPE}	μ	ΔE	ΔE_{ZPE}	μ	ΔE	ΔE_{ZPE}	μ
CH₂=CH-CH=CH₂ + O(³P)	0.000	-	2.292	0.000	-	2.31	0.000	-	2.18
Produit 1	-98.49	-97.41	0.93	-100.40	-99.29	0.93	-97.27	-93.83	0.82
Produit 2	-104.77	-103.62	2.58	-102.28	-101.19	2.52	-106.06	-102.30	3.17
IM1	-42.02	-	5.11	-61.49	-	5.12	-85.35	-	8.80
IM2	-83.43	-	1.90	-79.69	-	1.89	-48.32	-	2.42
TS1	30.09	-	5.65	28.24	-	5.65	9.42	-	9.31
TS2	-11.89	-	3.75	-27.61	-	5.62	1.87	-	6.00
TS3	-31.98	-	4.67	-30.12	-	4.63	-15.08	-	8.07
TS4	-29.47	-	3.08	-29.12	-	5.12	-18.21	-	4.49

$$\Delta E_i = E_i - (E_{1,3\text{-butadiène}} + E_{O(3P)})$$

ΔE avec correction (ZPE) utilisant un facteur 0.989 pour B3LYP [29] et 0.964 pour MP2 [30]

Pour mieux comprendre et expliquer le déroulement de la réaction d'oxydation de 1,3-butadiène, les énergies et les énergies corrigées (ZPE) sont calculées et récapitulées dans le tableau 3.2.

- Les valeurs de ΔE et $\Delta E(\text{ZPE})$ calculées par les méthodes B3LYP et MP2 montrent que le produit 2 est plus stable que le produit 1.
- Les valeurs énergétiques obtenues par les deux méthodes B3LYP et MP2 associées à la base 6-31G(d) sont assez proches. L'écart énergétique entre les deux produits conduit à la prédominance du P2 qui représente le produit thermodynamique de la réaction.
- Les moments dipolaires calculés montrent que le produit 1 moins polaire (0.8-0.9D) que le produit 2. (2.5-3D)

5.1- Chemin réactionnel (IRC):

L'une des méthodes de vérification de la bonne productibilité des états de transition est le calcul des coordonnées intermédiaires de la réaction (IRC). Ci-dessous nous illustrons le chemin proposé lors de la formation de TS4 accompagné par un calcul des longueurs de liaisons.

Tableau 3.3 : Les paramètres géométriques des structures IRC

Longueur de liaison	I	TS	II
C-C	1.45	1.41	1.37
C-O	1.28	1.35	1.38
Distance entre C et H	1.22	1.18	1.38

Dans la structure I, la liaison C₁-C₂ (de type σ , 1.45 Å) où le C₁ est lié à l'oxygène (fonction carbonyle C=O, 1.28Å), cette dernière se transforme en liaison C-O (de type σ , 1.35 Å) et la liaison C₁-C₂ devient $\text{C}_1\text{---}\text{C}_2$ (1.41 Å) dans l'état de transition.

Dans la structure II, la liaison entre C₁ et C₂ est devenu double (1.37 Å) et C-O à subir une élongation jusqu'à (1.38 Å).

Les structures sont représentées ci-dessous ;

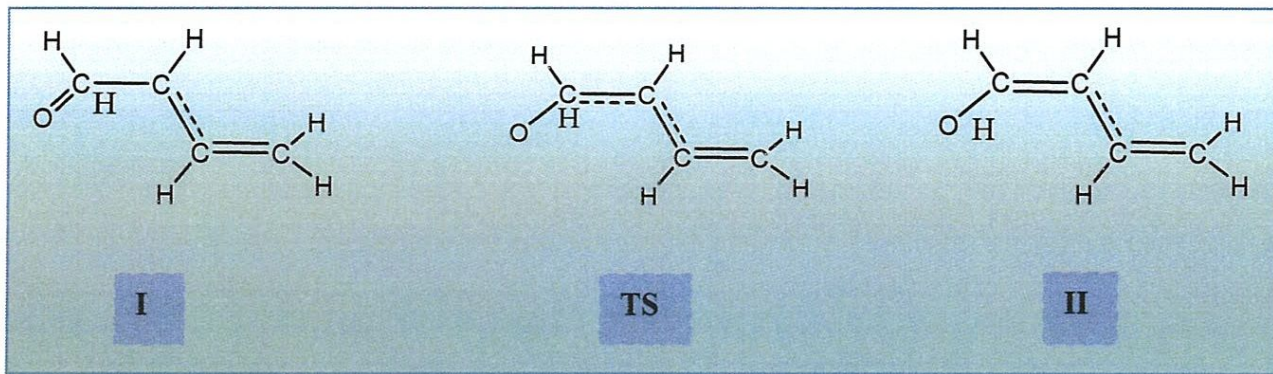


Schéma 3.2 : Illustration du chemin réactionnel de I en II.

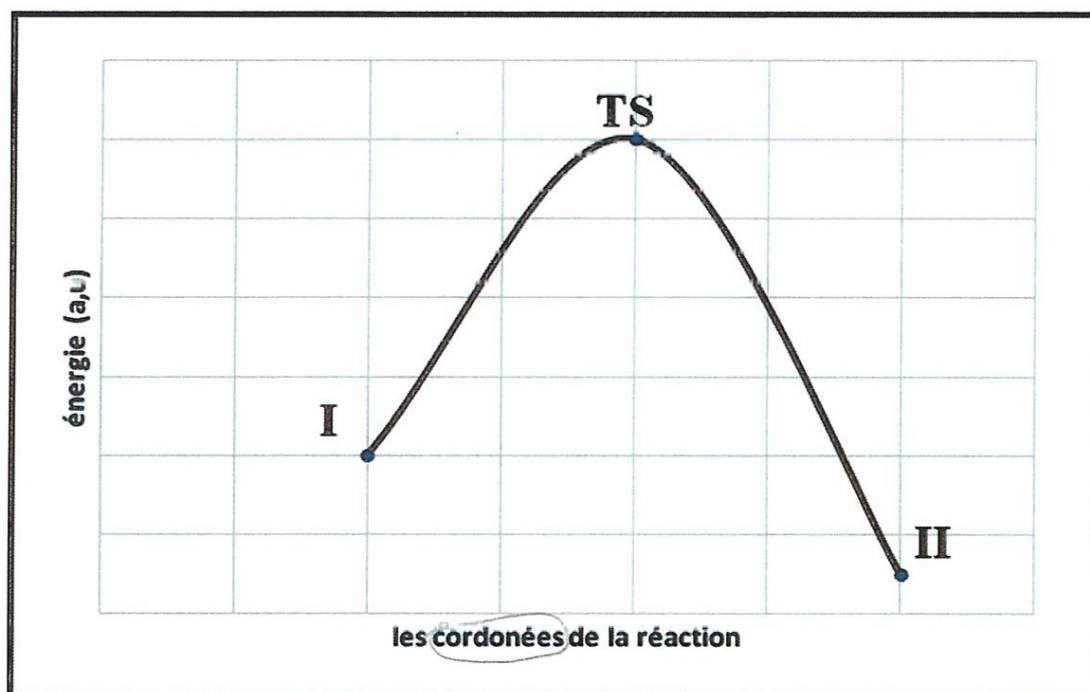


Figure 3.2 : Illustration du chemin réactionnel obtenu par la méthode (B3LYP/6-31G(d)).

5.2- Addition du O(³P) sur le 1,3-butadiène :

En raison de la symétrie du 1,3-butadiène, l'addition de l'atome O(³P) peut se produire sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la première liaison C₁=C₂.

La figure 3.3 montre le profil d'énergie potentielle des chemins réactionnels à l'état triplet pour les voies d'addition calculées au niveau de la théorie B3LYP, en fonction des variations de l'énergie relative. Les structures des différents états de transition et intermédiaires sont présentées.

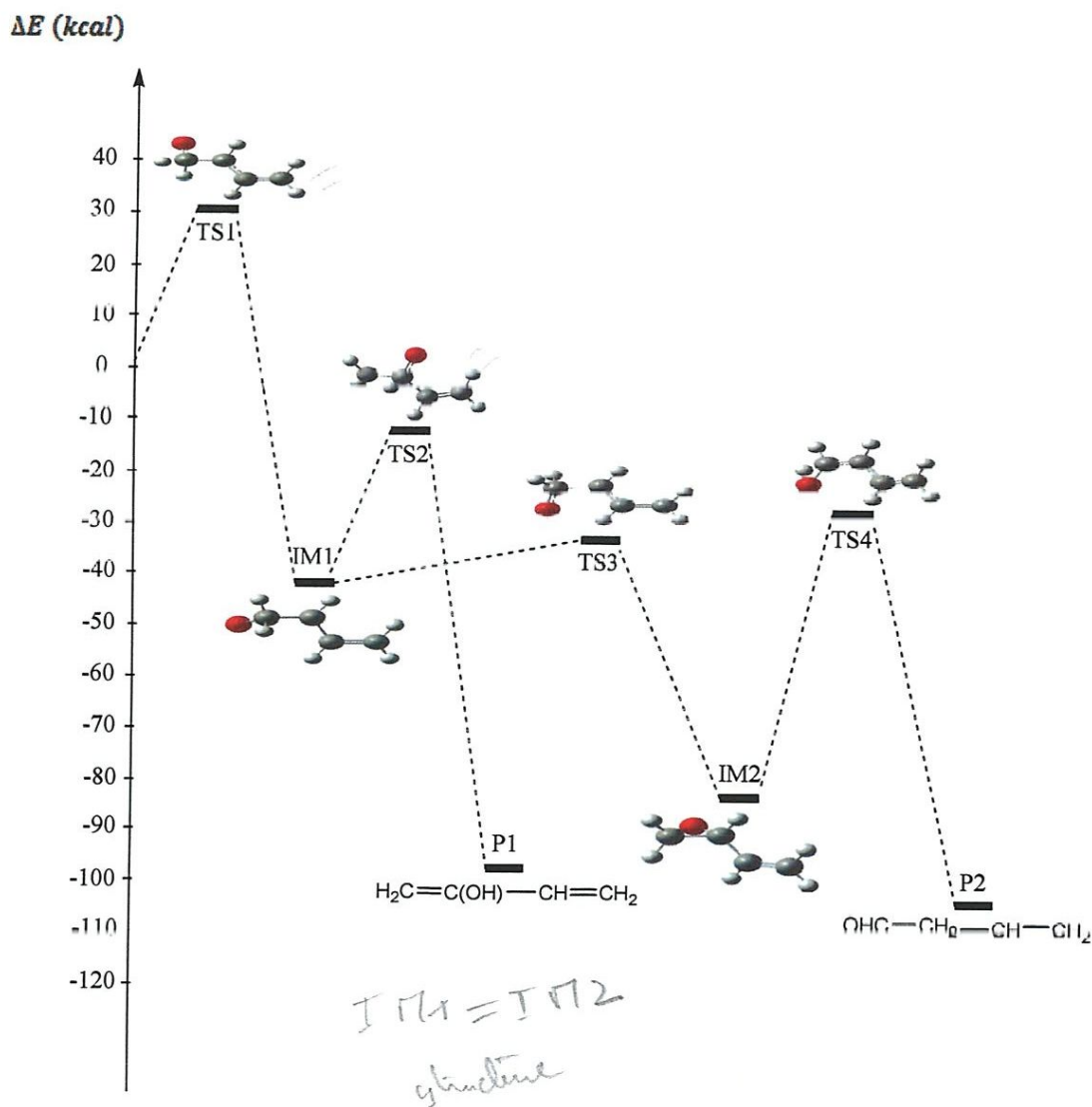


Figure 3.3 : profil énergétique en kcal des chemins réactionnels d'addition de la réaction de butadiène avec O(³P) calculé au niveau B3LYP/6-31G(d) à 298.15.

Dans la figure 3.3, le premier TS (TS1), qui à 30.09 kcal plus élevé en énergie que les réactifs isolés, correspond à l'addition du O(³P) sur le 1,3-butadiène conduisant à la formation de l'intermédiaire IM1 (CH₂(O)CH₂CH=CH₂).

Deux chemins réactionnels suivent la formation de cet adduit doublet. Le premier chemin énergétique, avec une barrière de 30.12 kcal entre IM1 et TS2, conduit à la formation de produit P1 (CH₂-CHOH-CH=CH₂) situé à 98.49 kcal aux dessous des réactifs, via TS2 situé à -11.89kcal. TS2 résulte du déplacement de l'oxygène du carbone C₁ à C₂, et la rupture de la liaison(C-H) de carbone C₂ dans IM1.

Le deuxième chemin qui a donné le produit le moins énergétique P2. Avec une barrière de 10.04 kcal entre IM1 et TS3 ont obtient IM2 via TS3 qui est à -31.98kcal.

Cet intermédiaire IM2 localisé à -83.431kcal pour former le produit P2 qui est à -104.77kcal aux dessous des réactifs à partir de TS4 avec une énergie -29.47kcal. Cette voie correspond à la voie du réarrangement la plus basse énergie de IM1, ce qui rend P2 le produit principal de la réaction étudiée. Cette voie correspond au réarrangement de plus basse énergie à partir de IM1, ce qui rend P2 le produit principal de la réaction étudiée.

On peut conclure que les énergies d'activation des états de transition TS3 et TS4 sont plus faibles que celles de TS1 et TS2 ; ce qui confirme que le produit 2 est plus favorisé cinétiquement que le produit 1.

Etude théorique de l'oxydation atmosphérique des diènes conjugués

Oxydation de 3-butenal par l'oxygène triplet O(³P)

Tableau 3.4 : propriétés thermodynamiques ΔH(kcal), ΔG(kcal) et ΔS(cal/mol. Kelvin) des réactifs, produits, intermédiaires et des états de transition

calculés par les méthodes B3LYP/6-31G(d), 6-311G(d,p) et MP2/6-31G(d) :

	B3LYP												MP2		
	6-31G(d)				6-311G(d,p)				6-31G(d)						
	ΔH	ΔG	ΔS		ΔH	ΔG	ΔS		ΔH	ΔG	ΔS		ΔH	ΔG	ΔS
CHO-CH₂-CH=CH₂ + O(³P)	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00
Produit'1	-94.66	-85.74	-29.66		-123.88	-114.98	-29.96		-117.75	-109.31	-27.21		-109.31	-109.31	-27.21
Produit'2	-106.58	-98.29	-27.55		-132.04	-123.14	-28.92		-132.81	-121.86	-35.03		-121.86	-121.86	-35.03
IM'1	-80.85	-38.68	-36.540		-74.937	-60.389	-35.06		-74.45	-64.70	-33.85		-64.70	-64.70	-33.85
IM'2	-83.99	-74.45	-32.130		-107.568	-93.040	-31.73		-109.59	-100.52	-29.81		-100.52	-100.52	-29.81
TS'1	0.53	9.01	-30.73		28.50	94.60	-33.02		33.04	25.223	-27.15		25.223	25.223	-27.15
TS'2	-40.69	-31.78	-30.36		-68.66	138.73	-30.73		-	-	-		-	-	-
TS'3	-28.14	-19.23	-29.96		-54.86	-47.21	-28.17		-36.80	-28.36	-28.94		-28.36	-28.36	-28.94
TS'4	-23.75	-12.95	-30.84		-115.09	-40.94	-30.27		-40.57	-32.75	-26.47		-32.75	-32.75	-26.47

Etude théorique de l'oxydation atmosphérique des diènes conjugués

Tableau 3.5 : Energies relatives corrigées point-zéro et non corrigées (kcal) et moment dipolaire (Debye) des réactifs, produits, intermédiaires et des états de transition calculés par les méthodes B3LYP/ ϵ -31G (d), 6-311G (d) et MP2/6-31G(d).

	B3LYP						MP2		
	6-31G(d)			6-311G (d,p)			6-31G(d)		
	ΔE	ΔE_{ZPE}	μ	ΔE	ΔE_{ZPE}	μ	ΔE	ΔE_{ZPE}	μ
HOC-CH₂-CH=CH₂ + O³(p)	0.00	-	3.79	0.00	-	2.79	0.00	-	2.63
Produit'1	-97.89	-96.81	3.18	-99.77	-98.67	3.18	-96.01	-92.61	3.60
Produit'2	-97.62	-96.55	0.00	-107.30	-106.12	0.00	-109.81	-105.93	0.00
IM'1	-64.00	-	3.37	-82.71	-	1.71	-48.32	-	5.93
IM'2	-86.55	-	3.79	-77.81	-	3.86	-40.79	-	4.68
TS'1	0.63	-	2.69	0.63	-	2.44	8.78	-	5.61
TS'2	-39.53	-	2.64	-40.16	-	2.43	-13.18	-	5.33
TS'3	-22.89	-	2.92	-56.47	-	2.89	-11.92	-	3.19
TS'4	-21.95	-	2.92	-21.33	-	2.91	-	-	-

Les enthalpies et les enthalpies libres relatives calculées par les méthodes B3LYP et MP2 sont négatives montrant que la réaction d'addition de l'oxygène triplet $O(^3P)$ sur le 3-butenal est une réaction spontanée exothermique. ($\Delta H < 0$ et $\Delta G < 0$). Les valeurs de ΔS sont négatives synonymes de l'augmentation de l'ordre dans cette réaction.

Les calculs obtenus par les méthodes (B3LYP et MP2) récapitulées dans le tableau 3.5 montrent que l'énergie de produit P'2 est plus basse par rapport P'1, donc P'2 est le plus stable. Ce qui est en accord avec notre étude thermodynamique et cinétique favorisant le chemin de formation du produit majoritaire de cette réaction.

Concernant la polarité, le produit P'1 possède une polarité de l'ordre de 3D contrairement au produit' 2 qui est apolaire.

5.3- Addition du $O(^3P)$ sur 3-butenal :

L'addition de l'atome $O(^3P)$ peut se produire sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la liaison $C_3=C_4$.

La Figure 3.4 montre le profil d'énergie potentielle des chemins réactionnels à l'état triplet pour les voies d'addition calculées au niveau de la théorie B3LYP, en fonction des variations de l'énergie relative. Les structures des différents états de transition et intermédiaires sont présentées.

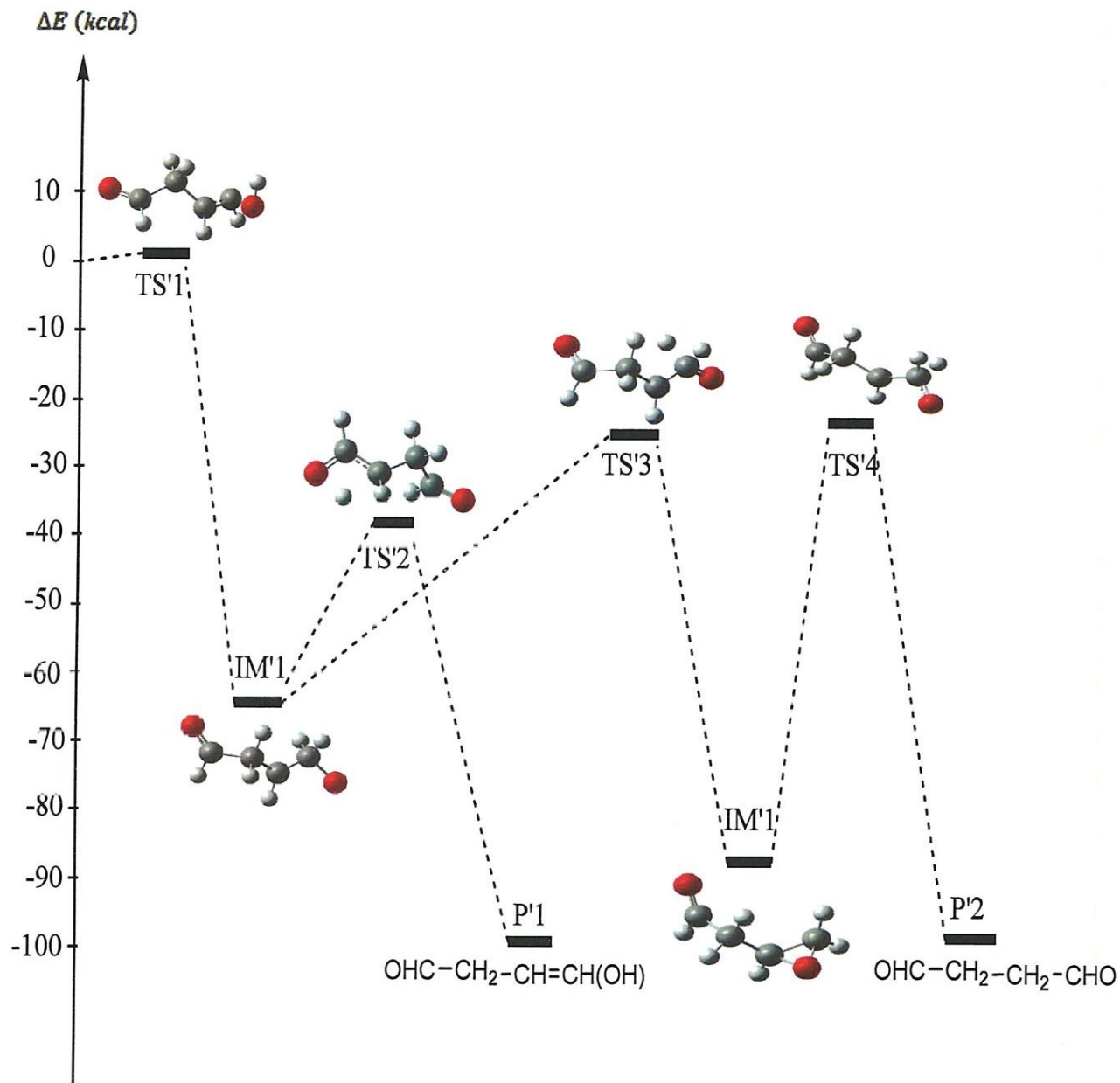


Figure 3.4 : profil énergétique en kcal des chemins réactionnels d'addition de la réaction de 3-butenal avec O (³P) calculé au niveau B3LYP/6-31G(d) à 298.15 K.

Dans la figure 3.4, le premier TS (TS'1), qui à 0.630 kcal plus élevée en énergie que les réactifs isolés, correspond à l'addition du O (³P) sur 3-butenal conduisant à la formation de l'intermédiaire IM'1 (CHO-CH₂-CH₂-CH₂O).

Deux chemins réactionnels suivent la formation de cet adduit doublet. Le premier chemin énergétique, avec une barrière de 24.47 kcal entre IM'1 et TS'2, conduit à la formation de produit P'1 (CHO-CH₂-CH=CH(OH)) avec une énergie 97.89 kcal aux dessous des réactifs, via TS'2 situé à -39.53 kcal. TS'2 résulte de la formation de la liaison (C=O) et la rupture de la liaison (C-H) du carbone C₄ à partir de IM'1.

Le deuxième chemin énergétique qui a donné le produit P'2. Ce chemin avec une barrière de 41.11 kcal entre IM'1 et TS'3, conduisant à la formation de IM'2, via TS'3 qui est à -22.89 kcal. Cet intermédiaire IM'2 localisé à -86.59 kcal pour former le produit P'2 situé à 97.62 kcal aux dessous des réactifs via TS'4 avec une énergie -21.96 kcal. Cette voie correspond au réarrangement de plus basse énergie à partir de IM'1, ce qui rend P'2 le produit principal de la réaction étudiée.

5.4- Orbitales frontières HOMO et LUMO

Une mesure directe de la réactivité chimique et le degré d'excitation d'une molécule est le calcul de l'écart énergétique entre les énergies des orbitales frontières $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$.

L'élévation de cet écart dans une molécule par rapport à l'autre signifie que cette molécule est plus stable que l'autre et quelle résiste à l'excitation lumineuse.

Dans ce qui suit sont illustrés sur la figure 3.5. Les orbitales HOMO et LUMO des différents réactifs et produits.

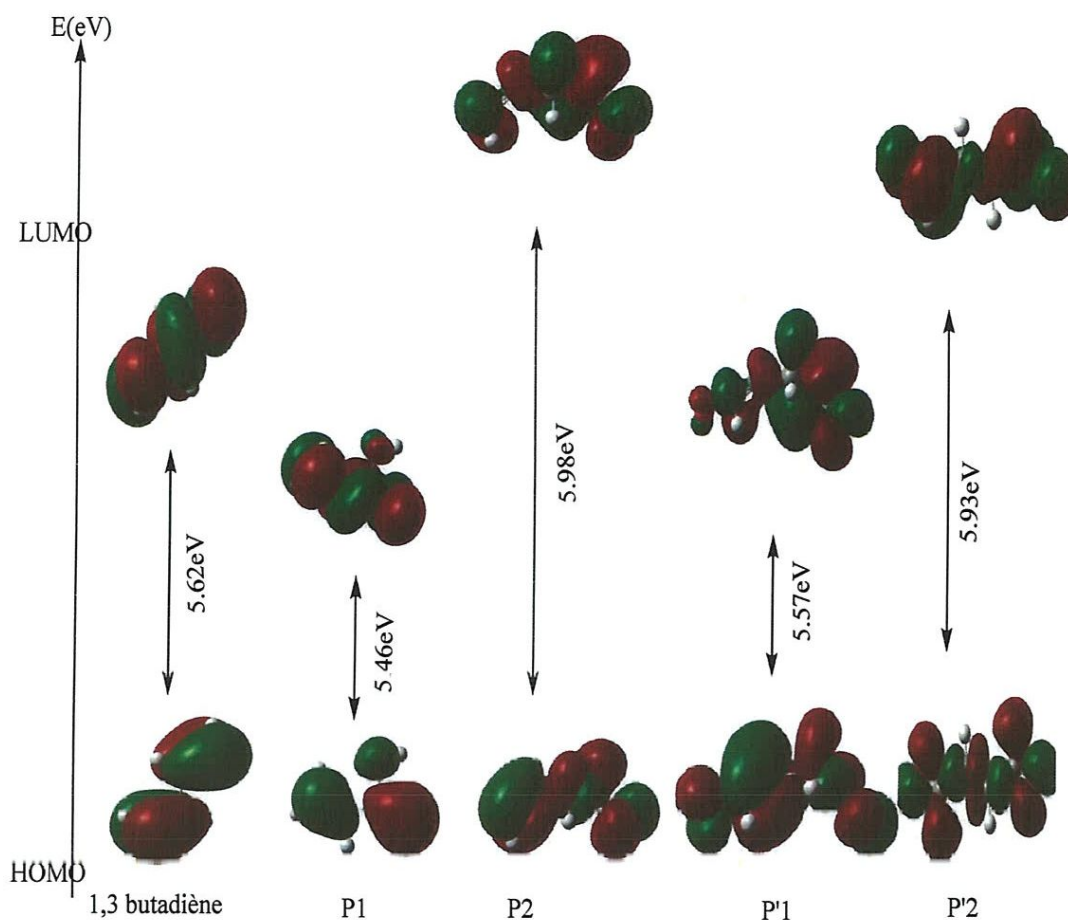


Figure 3.5 : illustration des orbitales frontières des réactifs et produit (B3LYP/6-31G(d)).

Il est clair d'après les écarts énergétiques $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ que le produit P2 est plus stable que le produit P1 ce qui est indiqué dans les tableaux 3.1 et 3.2 par les calculs des énergies relatives et des enthalpies de formation.

L'oxydation du produit P2 conduit à la formation des deux produits P'1 et P'2 et d'après la figure ci-dessus, le produit le plus stable est P'2 ce qui est indiqué dans les tableaux 3.4 et 3.5 comme étant le produit majoritaire cinétiquement favorisé.

Références :

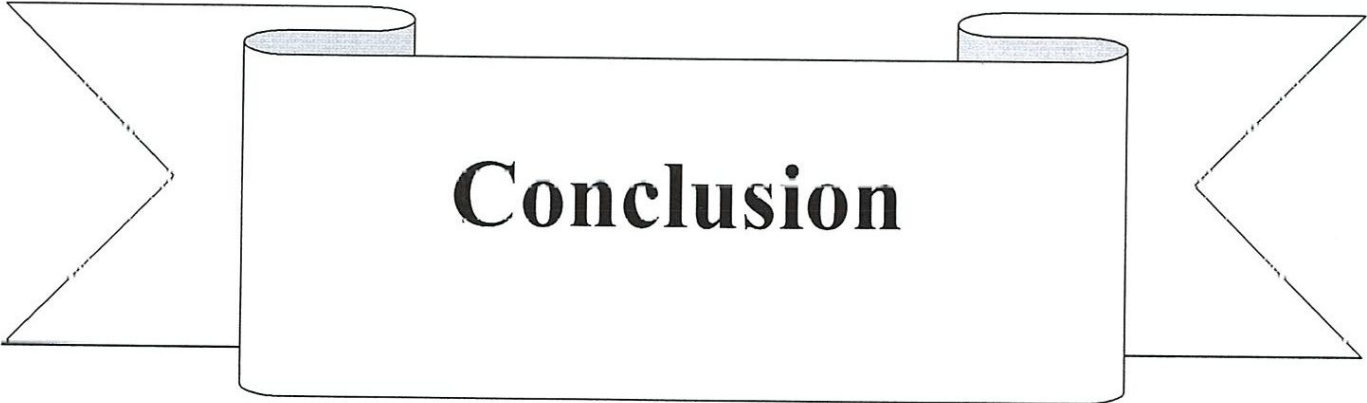
- 1- Atkinson, R, *J. Atmos. Env.* 1990, 24, 1.
- 2- Finlayson, B. J-Pitts, Jr. J.N. Pitts. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press 2000.
- 3- Taatjes, C. A.; Hansen.; McIlroy, N. A.; Miller, J. A.; Senosiain, J. P. Klippenstein, S. J.; Qi, F.; Sheng, L.; Zhang, Y.; Cool, T.; Wang, A. J.; Westmoreland, P. R.; Law, M. E.; Kasper, T.; Kohse-Hoeninghaus, K. *Science*. 2005. 308, 1887.
- 4- Zhiyuan, M.; Teh-Hwa, W.; Hongmei, S.; Richard, B, J. *Chem.Phys.* 2000, 104, 9941.
- 5- Cvetanovic', R. J, *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1375.
- 6- Cvetanovic', R. J, *J. Chem. Phys.* 1970, 74, 2730.
- 7- Quandt, R.; Min, Z.; Wang, X.; Bersohn, R, *J. Chem. Phys.* 1998, 102, 60
- 8- Hirokami, S.; Cvetanović, R. J, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 3738.
- 9- Oguchi, T.; Ishizaki, A.; Kakuta, Y.; Matsui, H, *J. Chem. Phys.* 2004, 108, 1409.
- 10- Davis, S. G., Law, C. K., Wang, H. *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion; the Combustion Institute: Pittsburgh, PA.* 1998, 305.
- 11- Davis, S. G.; Law, C. K.; Wang, H. *Combust Flame* 1999, 119, 375.
- 12- Frenklach, M.; Wang, H.; Goldenberg, M.; Smith, G.P.; Golden, D. M.; Bowman, C. T.; Hanson, R. K.; Gardiner, W. C.; Lissiansky, V. *GRI-Mech: An Optimized Chemical Reaction Mechanism for Methane Combustion (version GRI-Mech 1.2)*, GRI Report No.GRI-95/0058; Gas Research Institute: Chicago, 1995.
- 13- Laskin, A.; Wang, H, *Chem Phys Lett* .1999, 303, 43.6.
- 14- Wang, H.; Laskin, A.; Djuricic, Z. M.; Law, C. K.; Davis, S. G.; Zhu, D. *Eastern States Section Fall Meeting; The Combustion Institute: Raleigh, NC.* 1999.
- 15- Brezinsky, K.; Burke, E. J.; Glassman, I. *Twentieth Symposium (International) on Combustion; the Combustion Institute: Pittsburgh, PA.* 1984, 613.

- 16- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.; Tomasi, S.; Barone, J.; Mennucci, V. B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.; Yazyev, E. O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V.; Dapprich, G. S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Ortiz, J. B. J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T. M.; Al-Laham, A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Johnson, P. M. W.; Chen, B. W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- 17 Becke, A, J.Chem Phys 1993,98,5648.
- 18- Moller, C.; Plesset, M.S, Phys.Rev.1934,46,618
- 19- Peng, C, J. Comput. Chem. 1996, 17, 49.
- 20- Eyring, H.; Polanyi, M, J. Chem. Phys. 1931, 12,279.
- 21- Eyring, H, J. Chem. Phys. 1935, 3,107.
- 22- Petre, J.; Atkins, W. Chimie physique. de Boeck université S. A., paris. 2000, 831,832.
- 23- Gonzalez, C.; Schlegel, H.B, J. Chem. Phys.1990, 94, 5523.
- 24- Prosen, E.J.; Maron, F.W.; Rossini, F.D, J .Res. NBS. 1951, 46, 106.
- 25- Cox, J.D.; Wagman, D.D.; Mevdev, V.A. Codatakey values for thermodynamics
- 26- (a) Atkinson, R.; Aschmann, S.M.; Goodman, M.A, J. Chem. Kinet. 1987, 19, 299.
- (b) Atkinson, R.; Aschmann, S.M, J. Chem. Kinet. 1988, 20, 513.
- 27- Turecek, F. 2-Hydroxybutadiene: preparation, ionisation energy and heat of formation, Tetrahedron Lett, 1984, 25, 5133.
- 28- (a) Do-Minh, T.; Trozzolo, A. M.; Griffin G. W, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1402.

(b) Paulsen, D. R.; Tang, F. Y. N.; Sloan, R. B, J. Org. Chem. 1973, 38, 3967.

29- Ming, W.W. Chem. Phys. Lett. 1996, 256, 5, 391.

30- Charles, W. ; Bauschliche. ; Partridge, H, J. Chem .Phys. 1995, 103, 1788.



Conclusion

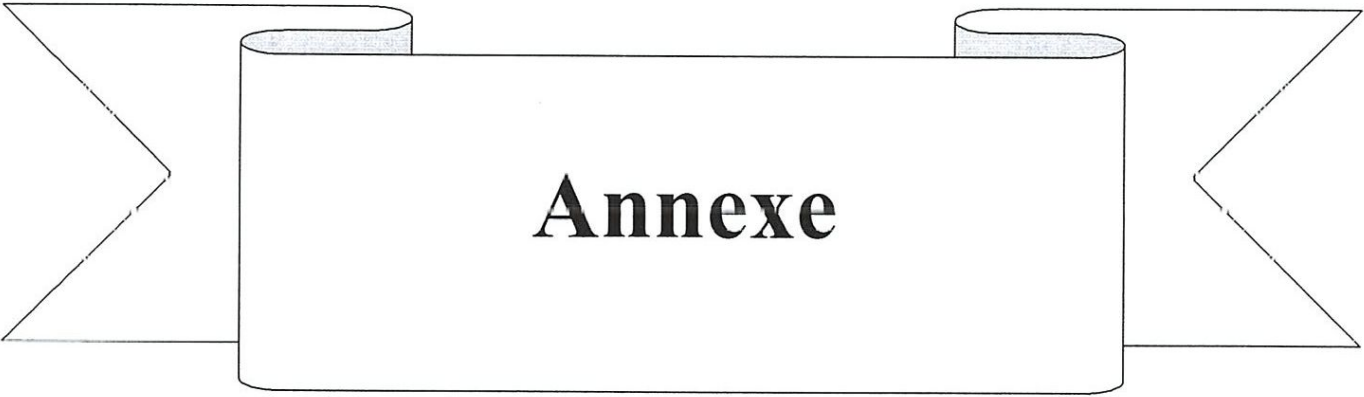
Conclusion

Dans le présent travail, nous avons utilisées les méthodes B3LYP et MP2 afin d'étudier le mécanisme réactionnel d'oxydation de 1,3-butadiène par l'oxygène triplet $O(^3P)$. L'approche QST3 a été un outil puissant dans la recherche de nos états de transition. Le calcul des chemins réactionnels « IRC » reproduit bien ces structures.

L'étude thermodynamique suivie par calcul des paramètres thermodynamiques (ΔH et ΔG) montre que la réaction d'oxydation de 1,3-butadiène est exothermique qui se déroule spontanément à 1atm et 298K. Les valeurs de l'enthalpie confirment que les produits P2 et P'2 sont les produits thermodynamiques.

De point de vue cinétique, les énergies d'activation des états de transition lors de la formation du produit2 sont inférieures à celles obtenues lors de la formation du produit1, donc le produit2 est le produit majoritaire favorisé cinétiquement. Ce qui est confirmé par le calcul des énergies des orbitales frontières $\Delta(IOMO-LUMO)$.

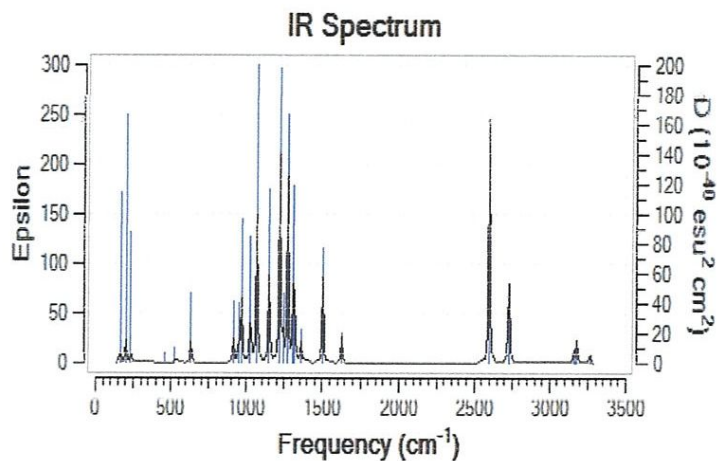
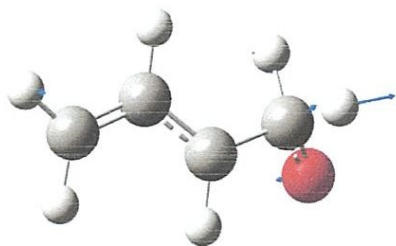
Les résultats de calculs des enthalpies des réactions obtenus par la méthode B3LYP sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, donc elle peut être utilisée en toute confiance pour trouver le mécanisme de la réaction et prédire les données thermodynamiques et cinétiques qui ne sont pas encore disponibles.



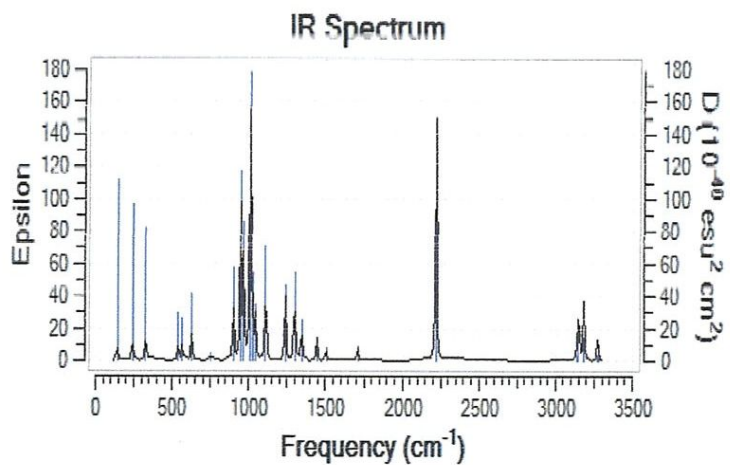
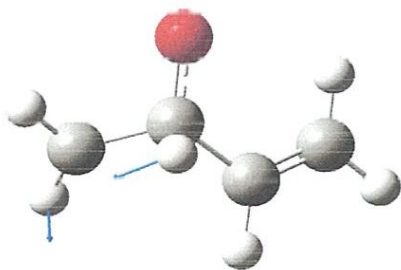
Annexe

Annexe : structures et spectres infrarouges des états de transition

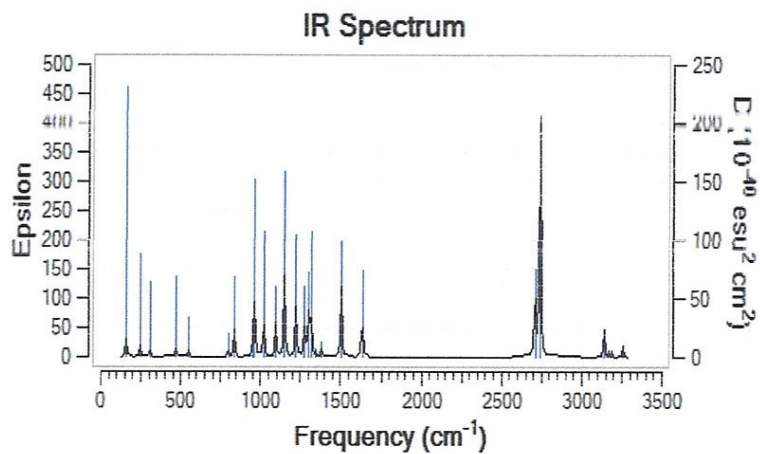
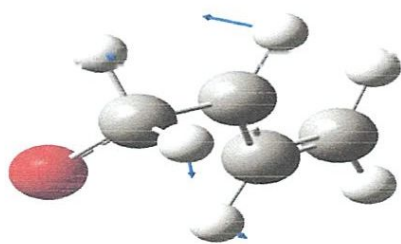
TS1



TS2

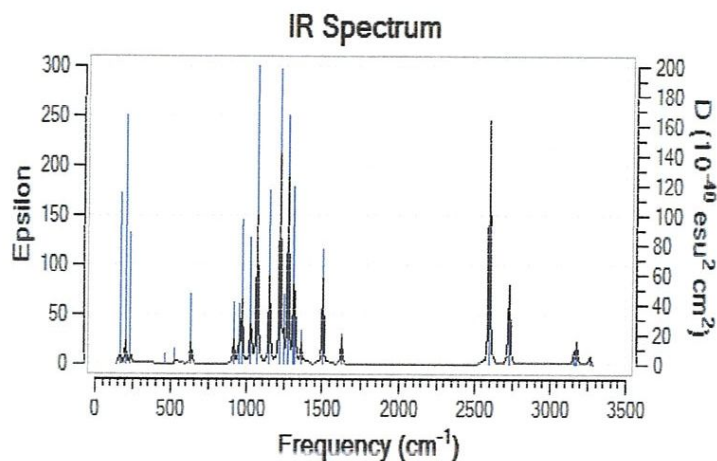
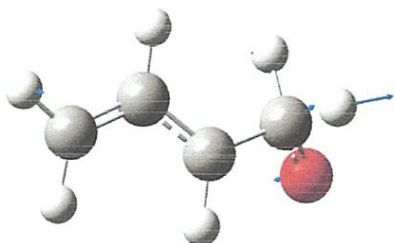


TS3

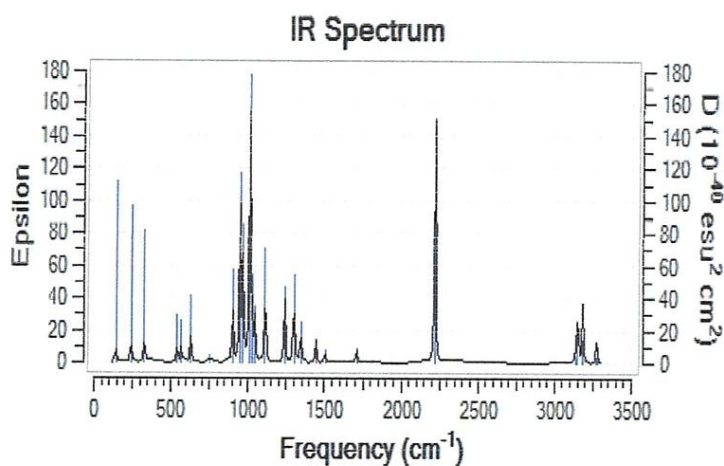
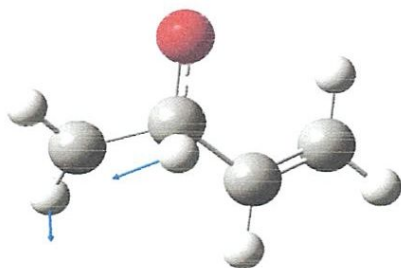


Annexe : structures et spectres infrarouges des états de transition

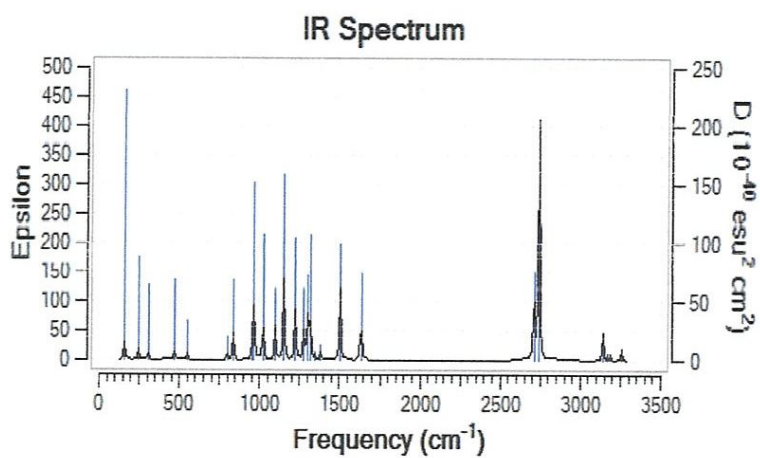
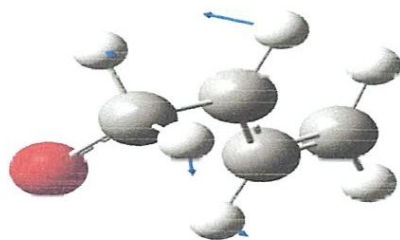
TS1



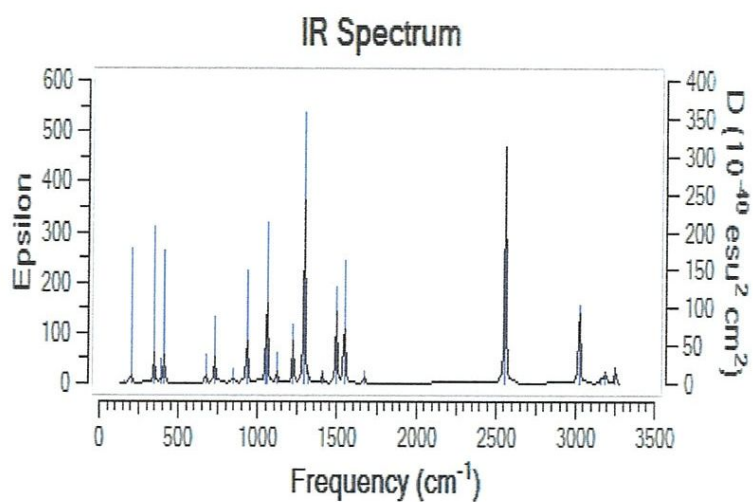
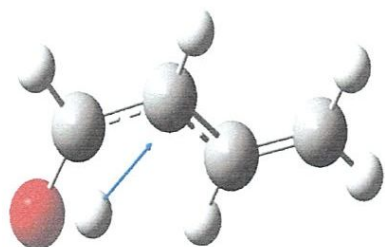
TS2



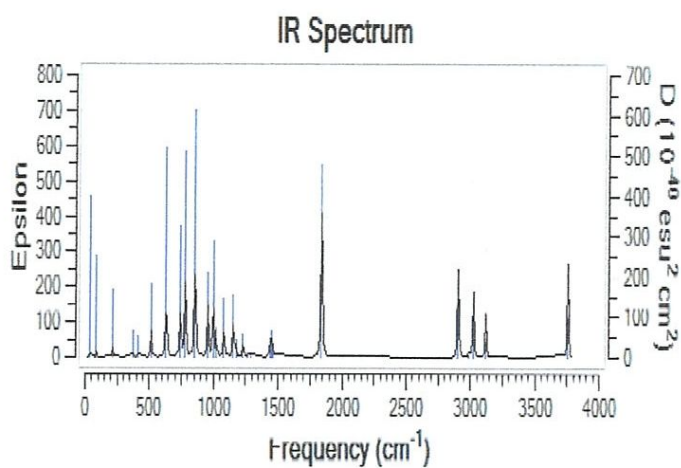
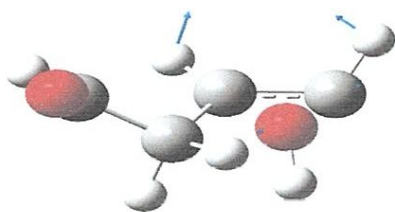
TS3



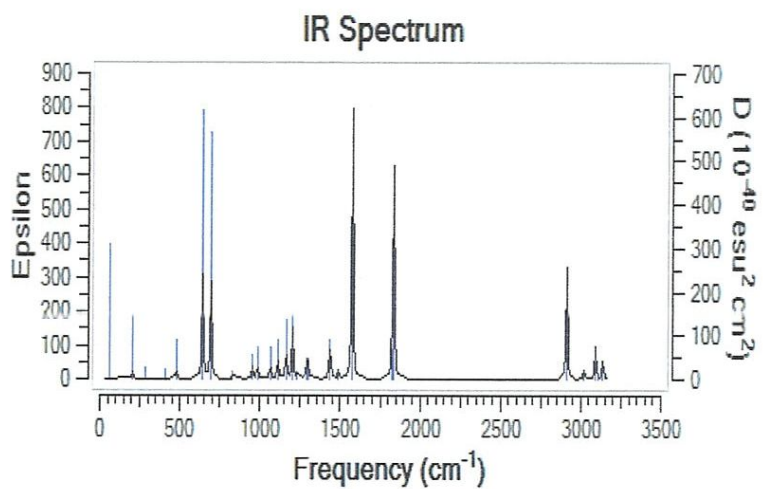
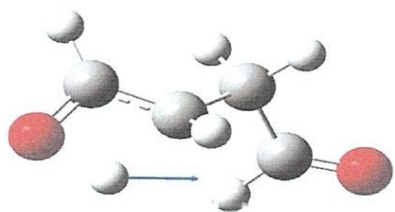
TS4



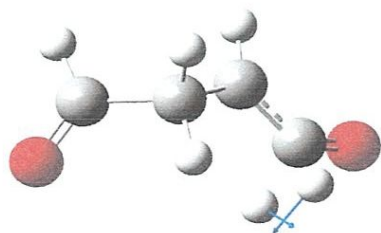
TS'1



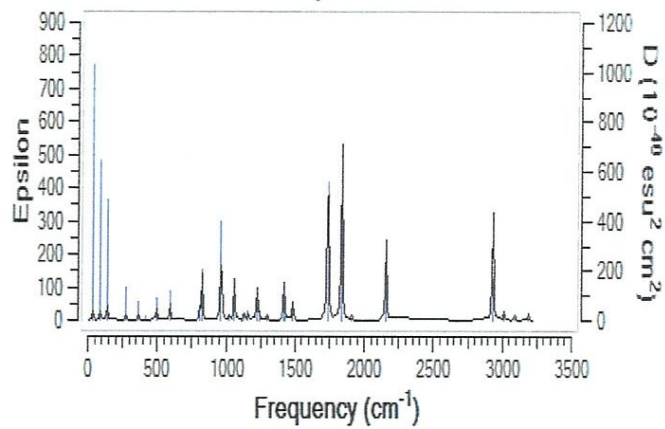
TS'2



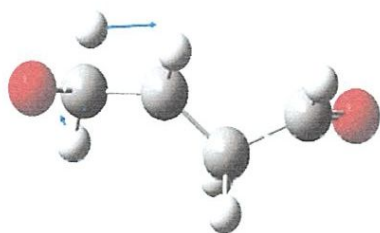
TS'3



IR Spectrum



TS'4



IR Spectrum

