

Éléments
de
cinétique
et de
catalyse

2^e édition

Bernard Frémaux

lavoisier
TEC
&
DOC

Table des matières

Préface	III
Avant-propos	V
Cinétique et thermodynamique (chapitre 1)	1
1.1. Thermodynamique chimique et cinétique chimique	1
1.2. Règles empiriques	2
1.3. Règles quantitatives	2
1.4. Contribution de la thermodynamique	5
1. Exercices d'application	6
Problèmes préalables (chapitre 2)	9
2.1. Modes d'activation	9
2.2. Localisation de la réaction	13
2.3. Formes intermédiaires actives	15
2.4. Utilité de ces critères	17
2. Exercices d'application	17
Equation de vitesse - Cas simples (chapitre 3)	23
3.1. Conditions expérimentales	23
3.2. Définitions	25
3.3. Equation de vitesse - Loi de Guldberg et Waage	26
3.4. Recherche de l'ordre global d'une réaction	27
3.5. Détermination de la constante de vitesse	31
3. Exercices d'application	32
Réactions simples - Cas général (chapitre 4)	39
4.1. Recherche de l'ordre global	39
4.2. Recherche des ordres partiels	41
4.3. Ordre partiel et molécularité	43
4.4. Calcul de la constante de vitesse k	43

4.5. Conclusion	45
4. Exercices d'application	45
Energie d'activation (chapitre 5)	51
5.1. Loi d'Arrhénius	51
5.2. Signification de l'énergie d'activation	52
5.3. Energie d'activation et mécanisme	53
5.4. Cas limites	54
5.5. Cas des réactions explosives	54
5.6. Conclusion	56
5. Exercices d'application	56
Interprétation de l'ordre d'une réaction (chapitre 6)	59
6.1. Etape lente	59
6.2. Elaboration d'un mécanisme réactionnel	60
6.3. Ordre et molécularité	61
6.4. Signification de l'ordre de la réaction	61
6.5. Ordre initial - Ordre courant	63
6.6. L'ordre 3 existe-t-il ?	63
6.7. Cinétique simple et réaction simple	63
6.8. Réactions composées	64
6. Exercices d'application	64
Réactions équilibrées I (chapitre 7)	69
7.1. Définition des réactions opposées	69
7.2. Principe de l'étude cinétique - Définition - Conventions	70
7.3. Recherche des ordres globaux des réactions directe et inverse - Utilisation de la vitesse - concentration	72
7.4. Exploitation des résultats concentration - temps	73
7.5. Exploitation des relations concentration - temps dans d'autres cas....	74
7.6. Utilisation des vitesses initiales - Dégénérescence de l'ordre	77
7. Exercices d'application	77
Réactions équilibrées II (chapitre 8)	85
8.1. Equation de vitesse à partir des conditions à l'équilibre	85
8.2. Relation entre constantes de vitesse et constante d'équilibre	86
8.3. Energies d'activation et variation d'enthalpie	87
8.4. Conclusion	88
8. Exercices d'application	89
Réactions parallèles (chapitre 9)	95
9.1. Réactions jumelles - Définition	95
9.2. Equations de vitesse d'une réaction jumelle	95
9.3. Réactions concurrentes ou compétitives - Définition	97
9.4. Equations de vitesse des réactions concurrentes	97
9.5. Cas particuliers	98
9. Exercices d'application	100

Réactions consécutives (chapitre 10)	109
10.1. Définition	109
10.2. Réactions successives non compétitives	110
10.3. Cas des réactions nucléaires	110
10.4. Cas des réactions successives non compétitives d'ordre 1	112
10.5. Réactions consécutives compétitives	112
10.6. Applications	115
10.7. Autres cas	117
10. Exercices d'application	119
Théories cinétiques (chapitre 11)	123
11.1. Problème	123
11.2. Théorie des collisions	123
11.3. Corrections apportées à la théorie des collisions	124
11.4. Réactions pseudomonomoléculaires - Théorie de Lindemann (1923)....	126
11.5. Imperfections de la théorie des collisions	128
11.6. Théorie du complexe activé	128
11.7. Théories récentes	130
11. Exercices d'application	132
Influence du solvant sur la vitesse (chapitre 12)	135
12.1. Réactions entre deux molécules	135
12.2. Réactions en solution entre espèces ioniques	136
12.3. Réactions entre un ion et une molécule dipolaire	140
12.4. Réactions entre deux molécules	142
12.5. Rôle physique du solvant	142
12. Exercices d'application	143
Catalyse homogène, acido-basique et enzymatique (chapitre 13)	147
13.1. Catalyse acido-basique	147
13.2. Applications à la catalyse acide dans l'eau	148
13.3. Catalyse basique dans le solvant eau	149
13.4. Catalyse acido-basique généralisée	150
13.5. Interprétation du rôle du catalyseur	151
13.6. Cas des solutions acides concentrées	151
13.7. Catalyse enzymatique	153
13. Exercices d'application	155
Réactions complexes (chapitre 14)	161
14.1. Réactions complexes	162
14.2. Approximation de l'état quasi stationnaire	162
14.3. Réactions à séquence fermée ou réactions en chaîne	164
14.4. Réactions photochimiques	167
14.5. Conclusions sur les réactions complexes	168
14. Exercices d'application	168

Catalyseur (chapitre 15)	173
15.1. Catalyse hétérogène	173
15.2. Méthodes physiques	174
15.3. Physisorption	174
15.4. Isotherme de I. Langmuir (1916)	175
15.5. Isotherme de S. Brunauer - P.H. Emmett et E. Teller (B.E.T.)	176
15.6. Résultats expérimentaux	177
15.7. Diamètre des pores - Porosité d'un solide	179
15.8. Influence de la température	180
15.9. Importance de la porosité	182
15. Exercices d'application	182
Chimisorption (chapitre 16)	187
16.1. Chimisorption	187
16.2. Isobares d'adsorption	187
16.3. Hypothèses de Langmuir - Isotherme d'adsorption	189
16.4. Chaleur d'adsorption	189
16.5. Interprétation	190
16.6. Chimisorption avec dissociation	191
16.7. Chimisorption compétitive	191
16.8. Autres formes d'isothermes	191
16.9. Importance de la chimisorption	193
16. Exercices d'application	193
Catalyse hétérogène gaz - solide (chapitre 17)	197
17.1. Cas d'un seul réactif gazeux	197
17.2. Equation de vitesse	198
17.3. Cas de plusieurs réactifs gazeux	198
17.4. Etude de quelques cas particuliers	199
17.5. Deux réactifs chimisorbés sur des sites différents	201
17.6. Comportement général des réactifs sur le catalyseur	201
17.7. Empoisonnement du catalyseur	201
17. Exercices d'application	203
Catalyse hétérogène liquide - solide (chapitre 18)	209
18.1. Catalyse liquide - solide	209
18.2. Réactifs liquide et gazeux avec un catalyseur solide	210
18.3. Rôle des produits	210
18.4. Influence de la température	210
18. Exercices d'application	212
Réponses aux exercices	219
Annexes	233
Bibliographie	235