



QuinteSciences

Cinétique et dynamique des réactions chimiques

Mehran Mostafavi

edp sciences

Sommaire

Avant-propos	11
Remerciements	17
Chapitre 1 • Réactions, temps, et température en cinétique homogène ..	19
1.1 Introduction	20
1.2 Réactions élémentaires et réactions globales	20
1.2.1 Molécularité	21
1.3 Vitesse des réactions.....	22
1.3.1 Temps et vitesse d'une réaction	22
1.3.1.1 <i>Remarque sur le temps</i>	22
1.3.1.2 <i>Définition de la vitesse de manière générale</i>	23
1.4 Avancement et degré d'avancement de la réaction	25
1.4.1 Degré d'avancement de la réaction	25
1.5 Facteurs influençant la vitesse d'une réaction	25
1.6 Ordre d'une réaction	26
1.6.1 Condition nécessaire d'une réaction élémentaire	26
1.6.2 Ordre simple mais différent de la stœchiométrie	28
1.6.3 Ordre non entier	29

1.7	Loi cinétique des vitesses.....	30
1.7.1	Réaction de premier ordre.....	30
1.7.2	Réaction d'ordre 2.....	33
1.7.3	Ordre dans le temps et ordre initial.....	35
1.7.3.1	Ordre dans le temps.....	35
1.7.3.2	Ordre initial.....	35
1.7.3.3	Détermination de l'ordre d'une réaction.....	35
1.8	Influence de la température sur la vitesse de réaction.....	36
1.8.1	Équation d'Arrhenius.....	36
1.8.1.1	Cas d'une réaction élémentaire.....	37
1.8.1.2	Influence de la température.....	39
1.8.1.3	Cas d'une réaction globale.....	41
1.8.2	Au-delà de la loi d'Arrhenius.....	43
1.9	Exercices.....	44
1.10	Références.....	48
Chapitre 2 • Cinétique des réactions multi-étapes.....		49
2.1	Introduction.....	50
2.2	Expression de la vitesse d'évolution d'un composé qui intervient dans plusieurs réactions.....	51
2.3	Réactions consécutives.....	51
2.3.1	Hypothèse de l'état quasi-stationnaire (HEQS).....	56
2.4	Réactions compétitives.....	57
2.5	Réactions parallèles.....	58
2.6	Cinétique des équilibres.....	58
2.6.1	Définition cinétique de l'équilibre.....	59
2.6.2	Atteinte de l'équilibre.....	59
2.6.3	Déplacement d'un équilibre.....	60
2.6.3.1	Équilibre rapide, réaction lente.....	60
2.6.3.2	Équilibre lent, réaction rapide.....	61
2.7	Réactions en chaîne.....	62
2.7.1	Différentes étapes d'une réaction en chaîne.....	63
2.7.2	Cinétique d'une réaction en chaîne droite : thermolyse de l'éthanal.....	64
2.7.2.1	Vitesse de disparition du réactif.....	66
2.7.2.2	Vitesse d'apparition des produits.....	66
2.7.3	Maillon de la chaîne ou cycle d'amplification.....	67
2.7.4	Longueurs de chaîne.....	67
2.7.5	Polymérisation.....	67
2.7.6	Polymérisation radicalaires en chaînes.....	69
2.7.6.1	Longueur de chaîne cinétique du polymère.....	71
2.7.7	Réaction en chaîne ramifiée.....	72
2.7.7.1	Mécanisme des réactions en chaîne ramifiée.....	73
2.7.7.2	Prototype de mécanisme.....	73
2.8	Exercices.....	75
2.9	Références.....	80

Chapitre 3 • Méthodes et techniques expérimentales en cinétique et dynamique chimique.....	81
3.1 Introduction.....	82
3.2 Méthodes et techniques en régime stationnaire.....	83
3.2.1 Mélange de réactifs dans un réacteur.....	83
3.2.2 Réactions déclenchées par une source d'énergie stationnaire.....	84
3.2.3 Faisceaux moléculaires en phase gazeuse.....	85
3.3 Mélange rapide des réactifs (Flux stoppé ou Stopped flow).....	87
3.4 Méthodes de relaxation.....	88
3.5 Méthodes et techniques impulsionnelles résolues en temps.....	89
3.5.1 Principe.....	89
3.5.2 Photolyse éclair et laser.....	90
3.5.3 Radiolyse impulsionnelle.....	93
3.5.4 Sources impulsionnelles de rayonnement ionisant.....	94
3.5.4.1 Accélérateur de particules.....	94
3.5.4.2 Accélérateur de Van de Graaff.....	94
3.5.4.3 Accélérateur d'électron « Febetron ».....	95
3.5.4.4 Accélérateur linéaire.....	95
3.5.4.5 Accélérateur linéaire déclenché par un laser pulsé.....	96
3.5.4.6 Rayonnement synchrotron.....	96
3.5.4.7 Laser de très forte puissance.....	97
3.6 Techniques impulsionnelles d'observation résolues dans le temps.....	97
3.6.1 Techniques à impulsion unique.....	97
3.6.2 Techniques à impulsions répétitives.....	97
3.7 Absorption et émission transitoire.....	99
3.7.1 Principe.....	99
3.7.2 Mesure de l'absorption optique ou de l'émission optique sur des échelles de temps supérieurs à la nanoseconde.....	99
3.7.3 Mesure de l'absorption transitoire subnanoseconde par la technique pompe-sonde.....	101
3.7.4 Émission transitoire.....	104
3.7.4.1 Mesure par comptage photon unique.....	104
3.7.4.2 Conversion de fréquence ; up-conversion ou down conversion.....	105
3.7.5 Mesure de l'absorption ou de l'émission transitoire par caméra à balayage de fente (streak camera).....	107
3.8 Autres méthodes de détection rapide.....	109
3.8.1 Résonance paramagnétique électronique.....	109
3.8.2 Résonance magnétique nucléaire.....	110
3.8.3 Conductimétrie.....	110
3.8.4 Méthodes électrochimiques.....	111
3.9 Exercice.....	113
3.10 Références.....	114
Chapitre 4 • Théorie des collisions en phase gazeuse.....	115
4.1 Introduction.....	116
4.2 Modèle des collisions entre sphères dures.....	116
4.2.1 Cadre général du modèle des collisions.....	116

4.2.2	Calcul de la fréquence des collisions bimoléculaires	117
4.2.3	Fréquence des collisions d'énergie suffisante	120
4.2.4	Expression de la constante de vitesse	121
4.2.5	Critique du modèle des collisions entre des sphères dures	122
4.3	Section efficace et paramètre d'impact	124
4.4	Définition de la constante cinétique bimoléculaire.....	126
4.5	Équations du mouvement d'un système à deux particules en collision ...	127
4.6	Potentiel d'interaction et calcul de la section efficace de réaction	129
4.7	Potentiels modèles	131
4.7.1	Potentiel de sphères rigides	132
4.7.2	Potentiel dipôle-dipôle.....	133
4.7.3	Seuil d'énergie en fonction de l'orientation des molécules.....	134
4.8	Au-delà des cas simples	135
4.9	Exercices.....	136
Chapitre 5 • Théorie de l'état de transition.....		139
5.1	Introduction	140
5.2	Surfaces de potentiel.....	140
5.3	Approche thermodynamique	143
5.3.1	Constante de vitesse.....	144
5.3.2	Application de la théorie de l'état de transition : cas de la réaction entre OH^\bullet et CH_4	146
5.3.3	Thermodynamique du complexe activé.....	149
5.4	Lien entre les théories des collisions et du complexe activé.....	151
5.5	Conclusion	152
5.6	Exercices.....	153
Chapitre 6 • Réactions unimoléculaires en phase gazeuse.....		157
6.1	Introduction.....	158
6.2	Modèle de Lindemann.....	159
6.3	Modification du modèle de Lindemann.....	162
6.4	Théorie R.R.K. (Rice, Ramsperger, Kessel).....	167
6.5	Vers la théorie R.R.K.M. (Rice, Ramsperger, Kessel, Marcus)	170
6.6	Exercices.....	173
Chapitre 7 • Diffusion et réaction élémentaire en solution.....		175
7.1	Introduction	176
7.2	Diffusion en solution.....	178
7.2.1	Équation de diffusion de Smoluchowski	178
7.2.2	Parcours probabiliste et diffusion.....	181
7.2.3	Diffusion d'une particule en présence d'un potentiel extérieur	183
7.2.4	Diffusion et distance.....	185
7.3	Diffusion et réaction chimique	187

7.4	Détermination de la constante de vitesse entre deux espèces neutres ou chargées	189
7.4.1	Solution stationnaire.....	190
7.4.2	Constante de vitesse limitée par la diffusion entre deux espèces neutres. Solution stationnaire.....	192
7.4.3	Constante de vitesse limitée par diffusion entre deux espèces chargées. Solution stationnaire.....	194
7.4.4	Constante de vitesse limitée par diffusion entre deux espèces neutres. Solution générale.....	195
7.5	Critique du modèle de Smoluchowski : l'étape d'activation	203
7.5.1	Critique du modèle	203
7.5.2	Détermination de la constante de vitesse, méthode de Collin-Kimball	204
7.6	Réactions limitées par l'activation $k_{act} < k_{diff}$	207
7.6.1	Estimation approximative de la concentration de la paire de rencontre ...	208
7.6.2	Estimation de la constante de vitesse par l'approche thermodynamique..	209
7.6.3	Effet de la constante diélectrique du solvant.....	210
7.6.4	Effet de la force ionique.....	211
7.7	Influence de la force ionique pour les réactions de macromolécules chargées.....	214
7.7.1	Idées de base	214
7.7.2	Formalisme de Wherland et Gray.....	214
7.7.3	Formalisme de Van Leeuwen	215
7.8	Exercices.....	216
Chapitre 8 • Initiation à la cinétique des processus photophysiques et photochimiques.....		219
8.1	Introduction.....	220
8.2	Lois élémentaires et principes de la photochimie.....	220
8.2.1	Lois historiques	220
8.2.2	Lois et principe gouvernant les processus photo-induits	222
8.2.2.1	<i>Loi de Beer-Lambert</i>	222
8.2.2.2	<i>Conservation du spin</i>	222
8.2.2.3	<i>Principe de Franck-Condon</i>	222
8.3	Processus photophysiques	224
8.3.1	Transitions radiatives et non radiatives.....	224
8.3.1.1	<i>Absorption d'un photon</i>	224
8.3.1.2	<i>Émission de lumière (désexcitations radiatives)</i>	224
8.3.1.3	<i>Transition non-radiative</i>	226
8.3.2	Rendements quantiques.....	229
8.3.3	Transfert d'énergie intermoléculaire	230
8.4	Processus photochimiques	233
8.4.1	Réactions photo-assistées.....	233
8.4.2	Réactions de photoconversion.....	233
8.4.3	Réactions photo sensibilisées	235
8.4.4	Initiation de réaction en chaîne	235
8.4.5	Réactions de transfert d'électron photo-induit	236

8.4.6	Formation de l'image latente en photographie argentique	236
8.4.7	Photocatalyse	238
8.5	Exercices	240

Chapitre 9 • Initiation aux processus induits par les rayonnements ionisants

9.1	Introduction	248
9.2	Sources de rayonnements ionisants	249
9.2.1	Sources continues	250
9.2.2	Sources pulsées	251
9.3	Photons ionisants et niveaux d'énergie mis en jeu	252
9.3.1	Niveaux énergétiques mis en jeu lors de l'interaction	253
9.4	Phénomènes primaires induits par un rayonnement ionisant dans la matière.....	254
9.5	Étapes de la radiolyse des liquides	255
9.5.1	Étapes pré-diffusionnelles (temps inférieur à 10^{-12} s) de la radiolyse d'un liquide.....	255
9.5.1.1	Sort du cation RH^{*+}	256
9.5.1.2	Sort de l'électron	257
9.6	Structure et réactivité de l'électron solvaté.....	257
9.7	Étape des réactions non homogènes ($t \leq 10^{-7}$ s)	260
9.8	Étape des réactions homogènes ($t > 10^{-7}$ s). Influence d'un soluté.....	262
9.9	Radiolyse de l'eau liquide.....	263
9.10	Dosimétrie de Fricke	268
9.10.1	Principe	269
9.10.2	Mesure du débit de dose d'une source de ^{60}Co	271
9.11	Exercices	274
9.12	References	277

Chapitre 10 • Transfert d'électron en solution homogène : bases théoriques et vérification expérimentale

10.1	Introduction	280
10.1.1	Premières observations.....	280
10.2	Théorie classique de Marcus	281
10.2.1	Calcul de la constante de vitesse des différentes étapes par Marcus.....	283
10.3	Surfaces de potentiel	287
10.4	Adiabaticité de la réaction	289
10.5	Traitement semi-quantique pour des réactions non-adiabatiques	291
10.6	Vérification expérimentale de la région inverse	294
10.7	Exercices.....	301
10.8	Références	302

.. 236		
.. 238		
.. 240		
.. 247		
.. 248		
.. 249		
.. 250		
.. 251		
.. 252		
.. 253		
.. 254		
.. 255		
.. 255		
.. 256		
.. 257		
.. 257		
.. 260		
.. 262		
.. 263		
.. 268		
.. 269		
.. 271		
.. 274		
.. 277		
.. 279		
.. 280		
.. 280		
.. 281		
.. 283		
.. 287		
.. 289		
.. 291		
.. 294		
.. 301		
.. 302		
	Chapitre 11 • Catalyse des réactions chimiques	303
	11.1 Introduction	304
	11.2 Thermodynamique et la catalyse	305
	11.2.1 Thermodynamique de la réaction catalysée	305
	11.2.2 Propriété thermodynamique du catalyseur	306
	11.3 Différents types de catalyse	308
	11.3.1 Catalyse homogène	308
	11.3.1.1 Catalyse en phase gazeuse	308
	11.3.1.2 Catalyse en solution acide/base	310
	11.3.2 Catalyse enzymatique	314
	11.3.3 Catalyse hétérogène	317
	11.3.3.1 Adsorption d'un gaz sur une surface solide	318
	11.3.3.2 Équations de vitesse en catalyse hétérogène	319
	11.4 Autocatalyse	325
	11.5 Applications des catalyseurs	326
	11.6 Exercices	327
	11.7 Références	330
	Annexe A. Bibliographie	331
	Annexe B. Équations différentielles ordinaires pour la cinétique	335
	Annexe C. Constantes et unités	339
	Annexe D. Diffusion d'une particule libre traitée par la méthode stochastique	343
	Annexe E. Corrections succinctes des exercices	349

QuinteSciences

Cinétique et dynamique des réactions chimiques

Mehran Mostafavi

Le temps est au centre des études cinétiques et dynamiques. Il est important de connaître le mécanisme et la vitesse de la transformation de la matière, et de comprendre comment les molécules réagissent entre elles et échangent des électrons et des atomes pour créer de nouveaux édifices.

Ce livre rassemble dans un seul ouvrage les problématiques de la cinétique, ses fondements théoriques et les approches expérimentales. L'expression de la vitesse des réactions élémentaires et globales, les grandes avancées des théories (Lewis, RRKM, Eyring, Smoluchowski et Stokes-Einstein-Debye, Marcus), les réactions induites par des rayonnements et finalement les concepts de la catalyse homogène et hétérogène y sont présentés. Le livre est écrit de façon pédagogique et comporte plus de 150 images en couleurs, des exercices et leur correction, des références bibliographiques et des annexes.

L'ouvrage est destiné en particulier aux étudiants de la Licence, de Master, aux élèves-ingénieurs en chimie et chimie physique, et pour la préparation d'agrégation ainsi qu'aux chercheurs débutants.



Mehran Mostafavi est Professeur à l'Université Paris-Sud et il a été le directeur du Laboratoire de Chimie Physique (UMR 8000 du CNRS) de 2006 jusqu'à 2015. Il mène des recherches sur la réactivité chimique en phase condensée, le transfert d'électron, la solvation, les réactions dans les grappes d'ionisation, et la croissance des nanoparticules métalliques et semi-conductrices en s'appuyant sur des techniques de pointe de la cinétique ultrarapide.

978-2-7598-1296-7



59 €

edp sciences
www.edpsciences.org

La collection QuinteSciences s'adresse à un public spécialisé. Elle propose des ouvrages de référence, écrits par des experts reconnus dans leur domaine et aborde, de manière approfondie, un sujet scientifique. QuinteSciences contribue ainsi à la diffusion des savoirs fondamentaux.

