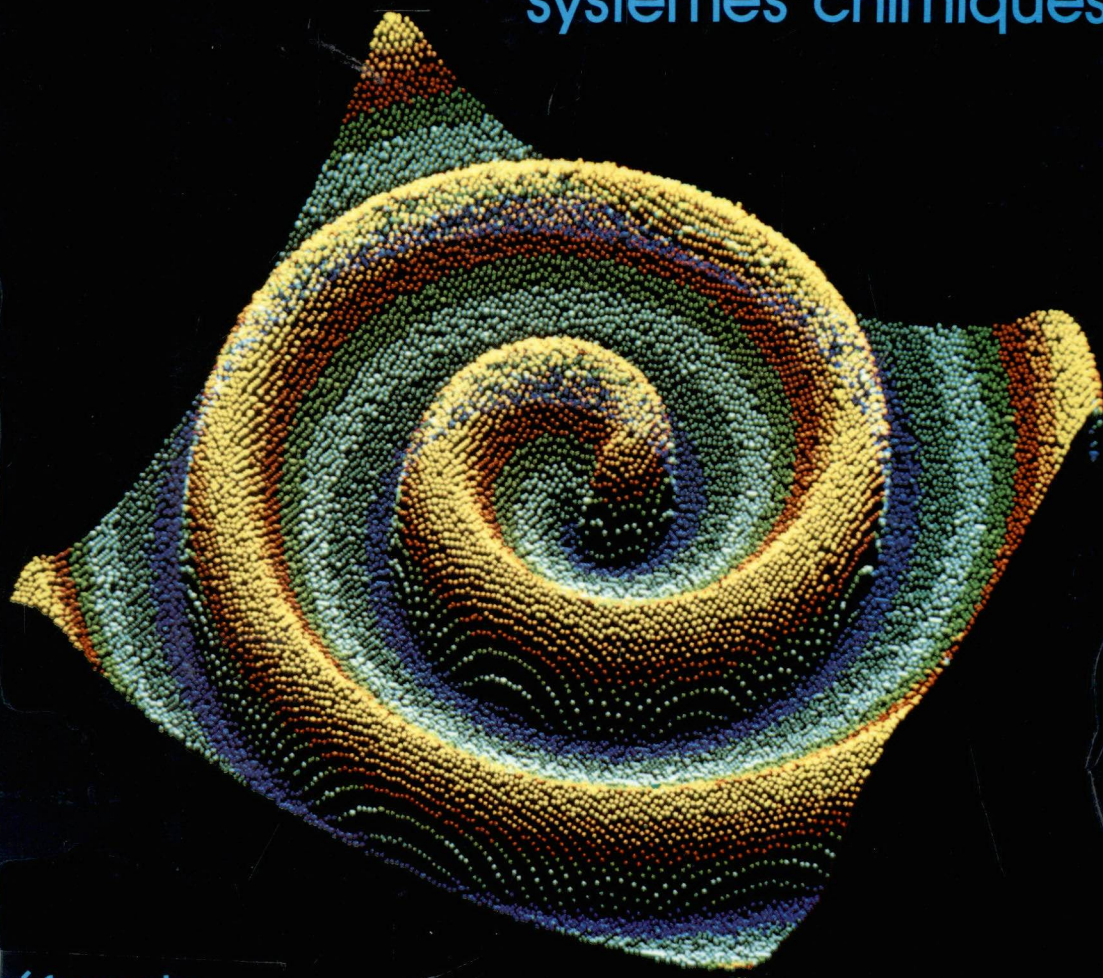


Christian Vidal ■ Hervé Lemarchand

La réaction créatrice

Dynamique des
systèmes chimiques



préface de
Pierre-Gilles de Gennes

enseignement des sciences  HERMANN

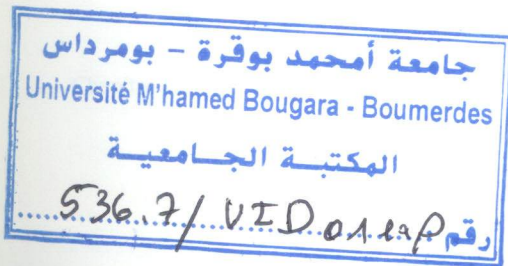


Christian Vidal
Université de Bordeaux I

Hervé Lemarchand
Université de Paris VI

La réaction créatrice

Dynamique des systèmes chimiques



HERMANN



éditeurs des sciences et des arts

Préface de P. G. de Gennes	XI
Avant-propos	XIII

PREMIÈRE PARTIE : ÉLÉMENTS DE BASE DE LA DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

Chapitre I	La réaction élémentaire	3
I.1	Notions d'étape élémentaire et de molécularité	3
I.2	Réaction élémentaire. Réaction composée	5
I.3	Avancement, vitesse d'une réaction élémentaire	6
I.4	Equation cinétique	9
I.5	Equations d'évolution intégrales	11
I.6	Equation de bilan	15
Chapitre II	La réaction composée	19
II.1	Vecteurs avancement et vitesse. Equations cinétiques	19
II.2	Equations d'évolution intégrales	22
II.2.1	Deux étapes élémentaires opposées	22
II.2.2	Deux étapes élémentaires successives	25
II.2.3	Deux étapes élémentaires concurrentes	28
II.3	Bilan d'une réaction composée	29
II.3.1	Réduction d'une réaction composée	29
II.3.2	Calcul du bilan global	32
II.4	Bilan de la chaleur	35
II.5	Loi d'Arrhénius	37
Chapitre III	Quelques méthodes de l'analyse cinétique	41
III.1	Mécanisme réactionnel	41
III.2	Ordre d'une réaction	42
III.3	Ordre en fonction du temps. Ordre en fonction des concentra- tions initiales	44
III.4	Approximation de l'état quasi-stationnaire	45
III.5	Relaxation chimique	49
III.6	Reversibilité microscopique	54

**DEUXIÈME PARTIE : ANALYSE DÉTERMINISTE DES COMPORTEMENTS
HORS D'ÉQUILIBRE**

Chapitre IV	Systèmes réactionnels ouverts	59
IV.1	Notion de réacteur idéal	59
IV.2	Equations d'évolution du réacteur ouvert idéal	61
IV.3	Régimes transitoires. Régimes permanents	62
IV.4	Les systèmes dynamiques dissipatifs	64
IV.5	Régimes dynamiques d'un réacteur à flux	70
Chapitre V	Stabilité des régimes stationnaires	75
V.1	Origine et intérêt des modèles de comportement	75
V.2	Un exemple : le Bruxellateur irréversible	77
V.3	Etats stationnaires multiples	81
V.3.1	Etude du modèle de Schlögl	81
V.3.2	Illustrations expérimentales	88
V.4	Classification des instabilités	91
V.4.1	Considérations générales	91
V.4.2	Auto-catalyse directe	93
V.4.3	Auto-catalyse indirecte	94
V.4.4	Auto-inhibition indirecte	96
V.5	Exemple de l'Orégonateur irréversible	97
V.6	Perspectives	100
Chapitre VI	Oscillations périodiques	103
VI.1	Oscillations dans les systèmes chimiques homogènes	103
VI.2	Caractérisation d'un régime périodique	107
VI.3	Transitions : état stationnaire → régime périodique	111
VI.3.1	Bifurcation de Hopf	111
VI.3.2	Bifurcation nœud-col	115
VI.4	Bistabilités	118
VI.5	Quasi-périodicité	123
Chapitre VII	Le chaos chimique	125
VII.1	Introduction	125
VII.2	Nature d'un régime chaotique	126
VII.3	Déterminisme du chaos chimique	128
VII.4	Modes d'apparition du chaos	133
VII.4.1	La quasi-périodicité	134
VII.4.2	La cascade sous-harmonique	136
VII.4.3	L'intermittence	138
VII.5	L'apport de la simulation numérique	141

TROISIÈME PARTIE : DESCRIPTION STOCHASTIQUE DES INSTABILITÉS

Chapitre VIII	Fluctuations dans les systèmes hors d'équilibre	147
VIII.1	Insuffisances de la description macroscopique	147
VIII.2	Description stochastique d'un système en réaction	149
VIII.3	Interprétation probabiliste de la loi cinétique élémentaire	150
VIII.4	Rôle des fluctuations	154
Chapitre IX	Bases de la description stochastique	157
IX.1	Probabilité	157
IX.2	Moyenne	159
IX.3	Changement de variables. Variables aléatoires	160
IX.4	Processus stochastiques. Probabilités conditionnelles	163
IX.5	Processus de Markov	165
IX.5.1	Définition	165
IX.5.2	Equation de Chapman-Kolmogorov	166
IX.5.3	Equation maîtresse (ou équation pilote)	169
IX.6	Description par processus de naissance et de mort	174
IX.7	Processus de Markov non discrets	176
Chapitre X	Méthodes de résolution des équations stochastiques ..	179
X.1	L'équation de Fokker-Planck	179
X.2	La fonction génératrice. Moments et cumulants	183
X.3	La fonction génératrice renormalisée et le potentiel stochastique	188
X.4	Développement local	191
X.5	Remarques sur l'équation de Fokker-Planck décrivant une réaction chimique	197
X.6	Description des fluctuations par une équation de Langevin	199
Chapitre XI	Analyse stochastique de systèmes hors d'équilibre	203
XI.1	Description des systèmes de réaction-diffusion	203
XI.2	Corrélations dans les systèmes hors d'équilibre	205
XI.3	Propriétés stochastiques au voisinage d'une bifurcation	212
XI.4	Cas des bifurcations transcritique et fourche	216
XI.5	Cas d'une bifurcation de Hopf	220
XI.6	Probabilités relatives entre états attracteurs	225
XI.7	Remarques sur la description stochastique des transitions de non-équilibre	231

Annexe A	Equation chimique — Stœchiométrie	237
	A.1 Equation chimique	237
	A.2 Représentation d'une transformation chimique	240
	A.3 Critère de Brinkley (1946)	241
	A.4 Critère de Jouguet (1921)	244
	A.5 Utilité des critères de Jouguet et de Brinkley	245
Annexe B	Systèmes différentiels bidimensionnels	246
	B.1 Définitions	246
	B.2 Linéarisation des équations au voisinage d'un point singulier	247
	B.3 Classification des points singuliers	248
	B.4 Stabilité des points singuliers	254
Annexe C	Modèles de comportement	256
	C.1 Modèle de Lotka (1920)	256
	C.2 Bruxellateur (1968)	260
	C.3 Modèle(s) de Schlögl (1972)	262
	C.4 Orégonateur (1974)	265
Annexe D	Les attracteurs de Lorenz et de Hénon	270
	D.1 Introduction	270
	D.2 L'attracteur de Lorenz (1963)	273
	D.3 L'attracteur de Hénon (1974)	277
Annexe E	Phénomènes d'auto-organisation spatiale	280
	E.1 Introduction	280
	E.2 Structures chimio-convectives	281
	E.3 Ondes chimiques	283
	E.4 Un artefact : les pseudo-ondes	288
Annexe F	Compléments mathématiques	290
	F.1 La distribution gaussienne	290
	F.2 La distribution poissonienne	292
	F.3 Le transport de matière par diffusion : description par un processus de naissance et de mort	293
Bibliographie		297
Index		299

L'analyse cinétique des réactions chimiques est un élément irremplaçable de notre compréhension du fonctionnement des êtres vivants au niveau moléculaire. Son rôle est également décisif dans les réalisations technologiques les plus avancées, comme les industries de synthèse et de transformation, la production des fusées, les nouveaux matériaux, par exemple.

Un siècle après la publication des *Etudes de dynamique chimique* du premier lauréat du prix Nobel de Chimie, Jacobus Van't Hoff, ce corps de doctrine est loin d'être constitué. La nécessité de comprendre la manière dont ces réactions se déroulent s'impose cependant de plus en plus. Depuis quelques années, on a pris en outre conscience que, de façon plus générale, une population de molécules entrant en réaction offrait un moyen commode et efficace pour étudier et caractériser des classes très diverses de processus évolutifs, en tant que tels. *La réaction créatrice* propose au lecteur un exposé pédagogique des outils mis en œuvre pour décrire et analyser cette *dynamique des systèmes chimiques*. De l'existence d'un chaos déterministe, associé au concept d'attracteur étrange, au rôle des fluctuations dans la morphogénèse, le champ de la connaissance ainsi exploré dépasse de beaucoup le cadre de la seule chimie.

ISBN 2 7056 6077 1

180 F



HERMANN, EDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS, PARIS