

Chapitre IV. Réaction composée : structure des équations

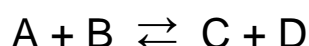
1. Introduction
2. Structure générale des équations
3. Espace réel de la réaction
 - 3.1. Sous-espace stœchiométrique
 - 3.2. Relations de dépendance dues à la stœchiométrie
 - 3.3. Sous-espace cinétique
4. Equilibre, bilan global
 - 4.1. Etat stationnaire et équilibre thermodynamique
 - 4.2. Existence et nature de l'équilibre
 - 4.3. Calcul de l'équilibre et bilan global

IV. REACTION COMPOSEE : STRUCTURE DES EQUATIONS

1. Introduction

Nous avons vu au [chapitre II.2](#) que toute réaction élémentaire est *monovariante*, c'est-à-dire qu'un terme de vitesse unique, scalaire, suffit à décrire l'évolution de toutes les espèces impliquées. Le [vecteur-réaction](#), représentant un acte élémentaire de la réaction, a pour composantes, dans l'espace réactionnel, les [coefficients stœchiométriques résultants](#) ($v' - v$) de ces espèces et détermine la direction du déplacement du point M représentatif de la réaction.

Les réactions élémentaires *réversibles*, étudiées au [chapitre III.2](#), peuvent être considérées comme composées puisque comportant en réalité deux réactions, directe et inverse, et par conséquent deux vitesses différentes qui ne deviennent égales qu'à l'équilibre. Elles sont toutefois également *monovariantes* car les vecteurs-réaction correspondant à la réaction directe et inverse sont opposés. Ainsi, pour la réaction bimoléculaire réversible, par exemple,



dans l'espace réactionnel des quatre espèces A, B, C, et D, le vecteur-réaction de la réaction directe est

$$\mathbf{s}_0 = \{-1, -1, 1, 1\}$$

et celui de la réaction inverse

$$\mathbf{s}_1 = \{1, 1, -1, -1\} = -\mathbf{s}_0 \quad (1)$$

de sorte que le point représentatif de la réaction se déplace sur une droite parallèle à \mathbf{s}_0 ou \mathbf{s}_1 .

La relation (1) exprime que les vecteurs-réaction \mathbf{s}_0 et \mathbf{s}_1 ne sont pas linéairement indépendants, c'est ce qui est à l'origine du caractère monovarié de cette réaction ou, plus précisément de cet ensemble de deux réactions.

Nous verrons dans ce chapitre qu'il peut exister, dans toute réaction composée, des relations de dépendance linéaire qui réduisent le nombre de variables indépendantes sans, toutefois, le réduire à l'unité. Le nombre de variables indépendantes est important d'un point de vue théorique et pratique car il détermine le nombre d'espèces qu'il faudrait suivre expérimentalement, si c'est possible, pour analyser complètement la cinétique.

En un premier temps, nous établirons la structure générale du système d'équations cinétiques, différentielles, des réactions composées. Le but de cette section est de *savoir écrire ces équations*. C'est de toute évidence la base, indispensable, de toute étude cinétique.

Nous analyserons ensuite l'espace réel de la réaction, le nombre réel de variables nécessaires à sa description et les propriétés générales de cet espace, sans aucune approximation. Nous apporterons enfin quelques précisions sur l'état final d'une réaction et son bilan.

Les réactions envisagées ici sont composées de réactions *élémentaires* ou *pseudo-élémentaires*. Ces dernières ne satisfont pas toujours au [principe du moindre changement de structure](#), d'une part, et peuvent être éventuellement trimoléculaires ou même de [molécularité](#) supérieure, d'autre part. Cela n'altère en rien les développements qui suivent. Nous supposons simplement qu'elles satisfont aux [règles de conservation](#) et qu'elles rendent compte correctement de la *cinétique* observable.

Les développements de ce chapitre sont très généraux et valables, sauf indication contraire, même si les *lois de vitesse* ne sont pas du type *action de masse*.

2. Structure générale des équations

Soit R le nombre de *réactions élémentaires* constitutives d'une réaction composée, les réactions élémentaires réversibles étant comptées comme deux réactions, de sorte qu'à gauche d'une flèche ne figurent que des réactifs, et à droite que des produits. Nous désignerons chacune de ces réactions par l'indice i (de 1 à R).

Et soit L le nombre total d'espèces différentes, X_j ($j = 1$ à L), qui sont impliquées.

A chaque réaction élémentaire r_i et à chaque espèce X_j correspondent les coefficients stœchiométriques, entiers positifs ou nuls, v_{ij} et v'_{ij} en tant que réactif et produit, respectivement. Et le *vecteur-réaction* correspondant à la réaction r_i est :

$$\mathbf{s}_i = \{ v'_{i1} - v_{i1}, \dots, v'_{ij} - v_{ij}, \dots, v'_{iL} - v_{iL} \}$$

Et soit \mathbf{S}_{RL} la *matrice des coefficients stœchiométriques*, dont les lignes sont les vecteurs-réaction \mathbf{s}_i .

A un instant t quelconque, le point représentatif de la réaction, \mathbf{M} , a pour coordonnées dans l'espace réactionnel R^L les nombres de moles de chaque espèce, $n_j(t)$.

Soit ξ_i l'avancement individuel de la réaction élémentaire r_i , c'est-à-dire le nombre d'actes élémentaires qu'elle a effectués, exprimé en moles (q/N_A). Contrairement au cas de la réaction élémentaire isolée, cet avancement dépend maintenant des concentrations de l'ensemble des espèces présentes ou, autrement dit, des autres réactions élémentaires qui se déroulent simultanément. La valeur de $n_j(t)$ est alors

$$n_j(t) = n_j(0) + \sum_{(i=1 \text{ à } R)} \xi_i (v'_{ij} - v_{ij}) \quad (2)$$

En désignant par $\mathbf{n}(t)$ le vecteur des coordonnées de \mathbf{M} , et par $\xi(t)$ le *vecteur des avancements*, l'équation (2) peut s'écrire sous forme vectorielle :

$$\mathbf{n}(t) = \mathbf{n}(0) + \xi(t) \times \mathbf{S}_{RL}$$

où $\xi(t) \times \mathbf{S}_{RL}$ désigne le *produit matriciel* du vecteur $\xi(t)$, considéré comme une matrice ligne, par la matrice \mathbf{S}_{RL} .

Cette écriture montre qu'à partir de sa position initiale \mathbf{M}_0 , le point \mathbf{M} évolue dans un espace défini par l'ensemble des vecteurs-réaction \mathbf{S}_{RL} , chaque réaction élémentaire contribuant à le déplacer suivant le vecteur \mathbf{S}_i .

Pendant un intervalle de temps δt , on a donc

$$\delta n_j = n_j(t+\delta t) - n_j(t) = \sum_{(i)} \delta \zeta_i (v'_{ij} - v_{ij})$$

soit en faisant tendre δt vers zéro :

$$dn_j/dt = \sum_{(i)} d\zeta_i/dt (v'_{ij} - v_{ij})$$

Or nous avons défini la vitesse de la réaction élémentaire ([chapitre II, éq. 4](#)), r_i , par

$$r_i(t) = (d\zeta_i / dt) / V$$

qui conduit aux équations générales d'une réaction composée :

$$\mathbf{dn}_j/dt = V \sum_{(i=1 \text{ à } R)} r_i(t) (\mathbf{v}'_{ij} - \mathbf{v}_{ij}) \quad (3)$$

En considérant le vecteur vitesse $\mathbf{r} = \{ r_L, \dots, r_b, \dots, r_R \}$, et la [matrice des coefficients stœchiométriques](#) \mathbf{S}_{RL} , l'équation (3) peut s'écrire sous forme vectorielle:

$$d\mathbf{n}/dt = V \mathbf{r} \times \mathbf{S}_{RL} \quad (4)$$

$d\mathbf{n}/dt$ représentant le vecteur des L dérivées dn_j/dt .

Les *vecteurs-réaction* caractérisent les actes réactionnels élémentaires, indépendamment de la vitesse selon laquelle ils se produisent. Ils ne doivent pas être confondus avec le *vecteur vitesse* \mathbf{r} , dont les composantes sont, justement, ces vitesses .

Les équations (3) et (4) sont la forme la plus générale d'où il faut absolument repartir, en particulier si le volume n'est pas constant ou si toutes les espèces considérées n'agissent pas dans le même volume (réactions en système biphasique par exemple). Le volume à considérer est alors celui dans lequel les lois de vitesse correspondantes sont définies.

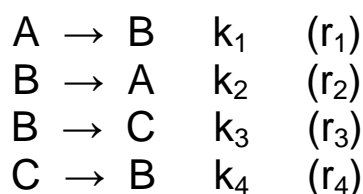
Dans le cadre des hypothèses [H1](#) et en passant aux concentrations, les équations (3) et (4) deviennent :

$$dC_j/dt = \sum_{(i=1 \text{ à } R)} r_i(t) (v'_{ij} - v_{ij}) \quad (5)$$

ou, sous forme vectorielle :

$$dC/dt = \mathbf{r} \times \mathbf{S}_{RL} \quad (6)$$

Nous prendrons comme exemple d'illustration la réaction composée (r 1) :



où les deux premières et deux dernières réactions représentent des réactions réversibles.

On a donc $R = 4$; $L = 3$

Les vecteurs-réaction et les vitesses correspondantes sont :

$$\begin{array}{ll} \mathbf{s}_1 = \{ -1, 1, 0 \} & r_1 = k_1 A \\ \mathbf{s}_2 = \{ 1, -1, 0 \} & r_2 = k_2 B \\ \mathbf{s}_3 = \{ 0, -1, 1 \} & r_3 = k_3 B \\ \mathbf{s}_4 = \{ 0, 1, -1 \} & r_4 = k_4 C \end{array}$$

Nous utilisons ici des lois de vitesse de type action de masse mais il est facile de voir que l'essentiel de la structure des équations cinétiques serait conservé avec des lois de vitesse différentes.

Sous la forme [\(5\)](#), les équations cinétiques s'écrivent donc :

$$\begin{array}{l} dA/dt = -r_1 + r_2 \\ dB/dt = r_1 - r_2 - r_3 + r_4 \\ dC/dt = r_3 - r_4 \end{array}$$

Pour utiliser la forme [\(6\)](#), il faut considérer le vecteur vitesse

$$\mathbf{r} = \{ r_1, r_2, r_3, r_4 \}$$

et la matrice stœchiométrique $S_{4,3}$:

$$\begin{array}{ccc|c} -1 & 1 & 0 & \\ 1 & -1 & 0 & \\ 0 & -1 & 1 & \\ 0 & 1 & -1 & \end{array}$$

le produit $r \times S_{4,3}$ donne le vecteur dérivée des concentrations

$$dC/dt = \{ -r_1 + r_2, r_1 - r_2 - r_3 + r_4, r_3 - r_4 \}$$

Les équations (3) à (6) permettent d'écrire sans difficulté les équations cinétiques différentielles spécifiques à un mécanisme donné. L'intégration, analytique ou numérique, de ce système d'équations différentielles, complété des valeurs initiales $C_{j,0}$ (ou $n_{j,0}$), et une fois précisées les lois de vitesse r_i , permet de calculer les valeurs des C_j (n_j) en fonction du temps, c'est-à-dire la *trajectoire de la réaction*. Le système d'équations différentielles obtenu n'est le plus souvent pas intégrable analytiquement.

L'écriture du système complet des équations différentielles (j = 1 à L), complété des conditions initiales, bien qu'il puisse en général être réduit, constitue toujours une modélisation correcte de la réaction composée, car il exprime à la fois les lois de conservation et les lois cinétiques.

Lorsque le mécanisme devient un peu compliqué, il convient de procéder avec méthode :

- 1) **Ecrire toutes les réactions élémentaires**, ou pseudo-élémentaires, en dédoublant les réactions réversibles.
- 2) Ecrire les expressions de toutes les vitesses r_I à r_R . Les lois de vitesse les plus utilisées sont les lois d'action de masse. Pour les écrire, on utilise en exposant les **coefficients stœchiométriques des espèces en tant que réactif** : ν_{ij} .

3) Ecrire enfin l'expression de la dérivée de chaque espèce : le second membre doit comporter **un terme par réaction élémentaire où l'espèce considérée apparaît**. Ces termes sont les produits de la vitesse r_i de la réaction correspondante par le **coefficient stœchiométrique résultant** : $\nu'_{ij} - \nu_{ij}$.

Par souci de simplicité, et afin de nous concentrer sur les aspects purement chimiques de la réaction, nous avons exclu dans cette partie tout couplage avec d'autres phénomènes physiques (hypothèses [H1](#)). En particulier, nous considérons que la température est maintenue constante et ne figure donc pas parmi les variables du système. Cependant, la production ou la consommation de chaleur fait partie de la réaction elle-même et ne peut donc en toute rigueur être considérée comme un phénomène externe. Pour la prendre en compte, il faudrait considérer l'enthalpie de réaction et introduire la température comme variable différentielle supplémentaire.

Complément : prise en compte de l'enthalpie de réaction

3. Espace réel de la réaction

Les propriétés particulières de la matrice des coefficients stœchiométriques \mathbf{S}_{RL} réduisent le nombre d'espèces indépendantes de la réaction. La réaction se déroule donc en réalité dans un *sous-espace stœchiométrique* et il existe entre les espèces des relations de dépendance linéaire.

Le nombre d'espèces indépendantes peut aussi, dans certains cas, être encore réduit par la structure du mécanisme et les lois de vitesse. La réaction se déroule alors dans un *sous-espace cinétique*, lui même inclus dans le sous-espace stœchiométrique, et donnant lieu à de nouvelles relations entre certaines espèces.

3.1. Sous-espace stœchiométrique

Si une réaction, élémentaire ou composée, implique L espèces différentes, le point \mathbf{M} représentatif de l'état de la réaction à un instant t donné se déplace *a priori* dans un espace à L dimensions, \mathbb{R}^L , que nous avons nommé l'*espace réactionnel*, dont les axes sont les concentrations C_j de ces espèces (on pourrait naturellement suivre le même raisonnement avec les nombres de moles).

Mais nous avons vu que l'équation (2) implique qu'il se déplace en réalité dans le sous-espace stœchiométrique défini par l'ensemble des R vecteurs-réaction, $\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_R, \mathbb{R}^R$. Cela appelle deux remarques préliminaires :

1) Si le nombre de réactions, et donc de vecteurs-réaction, est inférieur au nombre d'espèces, $R < L$, l'espace

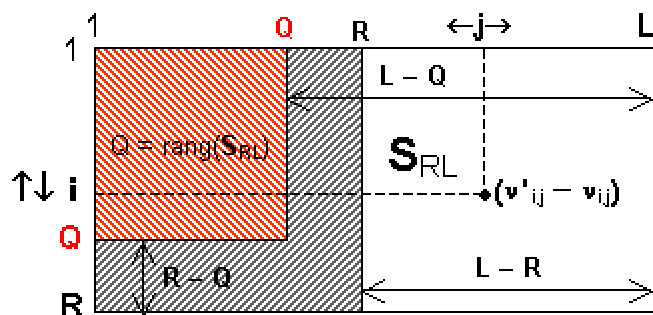
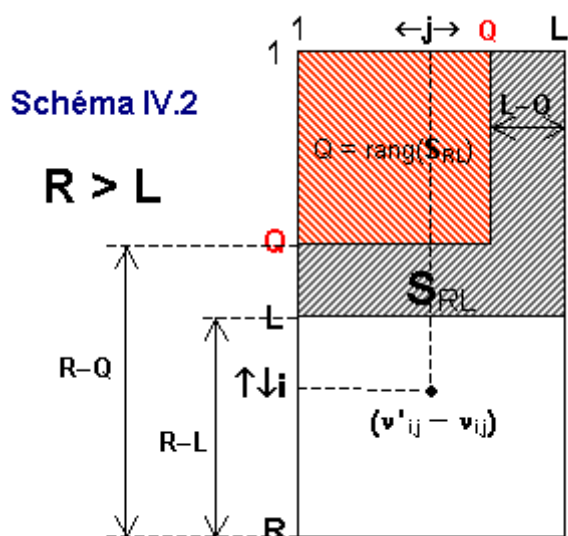


Schéma IV.1 : $R < L$

stœchiométrique étant de dimension inférieure à l'espace réactionnel, cela signifie qu'il existe obligatoirement *au moins* $L - R$ relations de dépendance entre certaines espèces (schéma IV.1, le carré gris indique le nombre maximum possible d'espèces indépendantes). Les réactions élémentaires, toujours monovariabiles, qui mettent en jeu au moins deux espèces et un seul vecteur-réaction, en sont un tout premier exemple. C'est le cas également d'une réaction telle que $A \rightarrow B \rightarrow C$ ($R = 2$; $L = 3$) (fig. IV.1). Il s'en suit que l'une des trois concentrations s'exprime obligatoirement en fonction des deux autres, les relations de dépendance découlant de la stœchiométrie.

2) Si, inversement, il y a plus de réactions que



d'espèces, $R > L$, les R vecteurs-réaction ne peuvent pas être tous indépendants, sinon cela voudrait dire que le point \mathbf{M} se déplacerait dans un espace de dimension supérieure à L , ce qui n'a évidemment pas de sens. Au moins $R - L$ vecteurs-réaction doivent donc être des combinaisons linéaires des autres (**schéma IV.2**, le carré gris indique le nombre maximum possible de vecteurs-réaction indépendants). Par exemple dans la double réaction réversible : $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$ ($R = 4 ; L = 3$), les vecteurs-réaction associés à chaque réaction réversible sont colinéaires et deux vecteurs-réaction indépendants seulement définissent l'espace réactionnel. On est donc ramené à l'exemple précédent, où deux variables seulement sont indépendantes.

Ces remarques étant faites, dans tous les cas, la dimension de l'espace réel de la réaction est déterminée par le **nombre de vecteurs-réaction indépendants, Q** . Ce nombre est, au plus, égal au plus petit de R et L . Mais il peut découler de la structure même du mécanisme réactionnel qu'il soit inférieur.

Le nombre Q est par définition le *rang* de la [matrice stœchiométrique](#) \mathbf{S}_{RL} ([schémas IV.1 et 2](#), les carrés rouges représentent le nombre réel de vecteurs-réaction, ou d'espèces, indépendants).

Détermination du rang d'une matrice

Le *sous-espace stœchiométrique, S* , est le sous-espace \mathbb{R}^Q défini par les Q vecteurs-réaction indépendants.

Noter que si $Q < R$, le choix de ces Q vecteurs est libre, pourvu qu'ils soient effectivement indépendants. Ainsi, par exemple, pour la réaction ([r.1](#)), où l'on a $s_1 = -s_2$ et $s_3 = -s_4$, on peut choisir l'un ou l'autre des couples de vecteurs suivants : (s_1, s_3) , (s_1, s_4) , (s_2, s_3) ou (s_2, s_4) .

Si à un instant t quelconque, la composition du mélange réactionnel est $\mathbf{C}(t)$, représentée par le point \mathbf{M} , les termes $r_i(t)$ de l'équation ([5](#)) ont une certaine valeur, positive ou nulle, déterminée par \mathbf{C} . Le point \mathbf{M} se déplace donc dans une direction définie par une combinaison linéaire de ces Q vecteurs-réaction, c'est-à-dire dans un **sous-ensemble Δ** de S contenant \mathbf{M} , **parallèle aux Q vecteurs-réaction indépendants**. Cela est vrai en particulier pour le point \mathbf{M}_0 correspondant aux conditions initiales $\mathbf{C}(0)$: celles-ci déterminent le sous-ensemble Δ des valeurs de S que peuvent prendre les concentrations \mathbf{C} . C'est en réalité Δ que nous désignerons désormais par espace stœchiométrique.

C'est un abus de langage, justifié par le fait que Δ , et non S , est le lieu effectif des déplacements du point \mathbf{M} . Ce sous-ensemble Δ est appelé par certains auteurs la *classe de compatibilité stœchiométrique*, ou *simplex* de la réaction, pour la composition initiale $\mathbf{C}(0)$.

L'intégration des équations cinétiques fournit la trajectoire précise de la réaction dans le sous-ensemble Δ .

La [figure IV.1](#) illustre la notion d'espace stœchiométrique dans un cas simple où l'on peut le représenter dans notre espace géométrique.

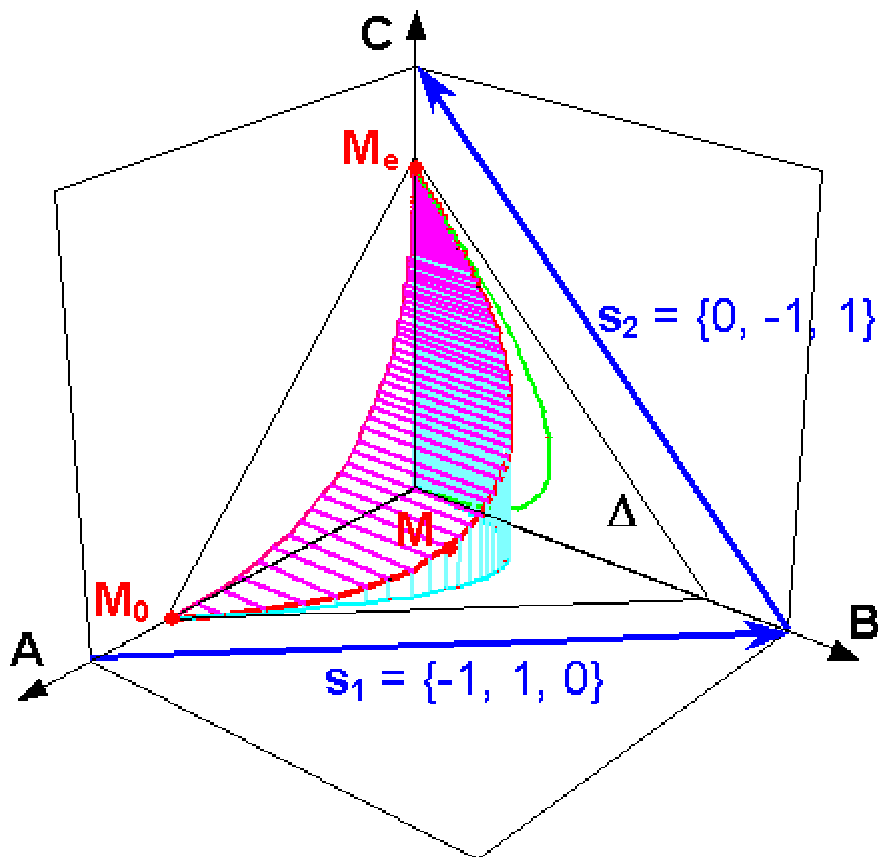
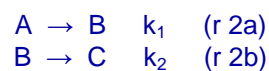


Fig. IV.1 Sous-espace stœchiométrique.

La réaction composée des $R = 2$ réactions élémentaires suivantes



met en jeu $L = 3$ espèces.

Le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques S_{RL} ,

/...

$$\begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

est $Q = 2$, ce qui signifie que les deux vecteurs-réaction correspondant aux deux réactions élémentaires, \mathbf{s}_1 et \mathbf{s}_2 sont indépendants (en bleu ; leur origine a été décalée sur la figure pour plus de lisibilité). La composition initiale \mathbf{M}_0 détermine le sous-ensemble Δ parallèle à \mathbf{s}_1 et \mathbf{s}_2 , contenant la trajectoire (en rouge) du point \mathbf{M} représentatif. Il s'agit donc ici du plan Δ qui coupe les axes aux points $A = A_0$, $B = A_0$ et $C = A_0$.

(Paramètres : $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0.5 \text{ s}^{-1}$; $B_0 = C_0 = 0$)

Le bilan global de cette réaction est évidemment $A = C$. La projection de la trajectoire sur le plan AOC illustre la différence entre cette réaction composée, mettant en jeu l'intermédiaire B, et la réaction directe $A \rightarrow C$ pour laquelle la trajectoire serait l'intersection de Δ avec le plan AOC.

On obtiendrait une figure équivalente si les deux réactions élémentaires étaient réversibles, les deux vecteurs-réaction d'une réaction réversible étant opposés. Seule la trajectoire serait différente.

3.2 Relations de dépendance dues à la stœchiométrie

Equations de conservation

Le rang Q de la matrice des coefficients stœchiométriques étant déterminé, cela implique qu'au moins $L - Q$ espèces peuvent s'exprimer en fonction des autres par une relation de dépendance linéaire. Parmi ces relations, on doit obligatoirement retrouver celles correspondant aux [lois de conservation](#).

Ces relations sont les plus remarquables car elles expriment directement une propriété physique, d'une part, et peuvent être écrites par l'application d'une méthode systématique, d'autre part. Pour les écrire, il faut prendre en compte les *atomes*. Ceux-ci sont d'abord les atomes au sens usuel en chimie, les éléments de la classification de Mendeleïv, mais pas seulement. On doit en effet y adjoindre également les *électrons* e^- , qui interviennent comme des atomes dans les réactions où figurent des espèces chargées, et donnent lieu à leur tour à des équations de conservation (neutralité électrique du milieu réactionnel). D'autre part, certains atomes au sens usuel peuvent être regroupés dans des *atomes de fait* représentant un ensemble *insécable dans l'ensemble de la réaction*, comme on le fait couramment par exemple en désignant une espèce par R-X où R représente un groupement. Naturellement, il n'y aurait pas d'erreur à utiliser les atomes réels y compris en présence de tels groupements constants, mais on pourrait obtenir des relations redondantes.

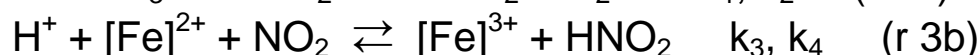
Il ne faut pas perdre de vue, cependant, que des relations différentes, résultant en réalité de combinaisons linéaires de celles-ci, peuvent également être trouvées.

Atomes réels et atomes de fait

Nous désignerons par K le nombre d'atomes *de fait* distincts intervenant dans une réaction.

Pour illustrer une façon méthodique d'écrire les relations de conservation, nous en effectuons la démarche détaillée dans l'exemple suivant :

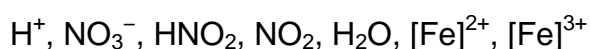
La réaction d'**oxydation par l'acide nitrique de la tris(1,10-phénanthroline) ferreuse** en solution aqueuse (réaction de Bazsa et Lengyel) peut être correctement décrite par les deux réactions pseudo-élémentaires réversibles suivantes :



où $[\text{Fe}]^{2+}$ et $[\text{Fe}]^{3+}$ désignent respectivement les complexes ferroïne et ferriïne constitués d'un atome de Fe^{II} ou Fe^{III} et de trois motifs 1,10-phénanthroline.

Le terme H_2O n'a évidemment pas d'effet cinétique en solution aqueuse puisque sa concentration restera très voisine de la concentration de l'eau pure (55 mol.L^{-1}). Mais il doit être écrit pour respecter les lois de conservation.

La réaction met en jeu les $L = 7$ espèces :



Les vecteurs-réaction de chaque réaction réversible sont opposés, de sorte qu'il suffit d'en écrire deux :

$$\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = \{-1, -1, -1, 2, 1, 0, 0\}$$

$$\mathbf{s}_3 = -\mathbf{s}_4 = \{-1, 0, 1, -1, 0, -1, 1\}$$

On voit immédiatement que le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques dont ils constituent les lignes est $Q = 2$.

Il doit donc exister $7-2$, soit 5 relations liant les dérivées des 7 espèces.

Quatre sont fournies par les conservations des atomes (réels ou effectifs) :

$$\mathbf{H} : d\text{H}^+/\text{d}t + d\text{HNO}_2/\text{d}t + 2 d\text{H}_2\text{O}/\text{d}t = 0 \quad (8)$$

$$\mathbf{N} : d\text{NO}_3^-/\text{d}t + d\text{HNO}_2/\text{d}t + d\text{NO}_2/\text{d}t = 0 \quad (9)$$

$$\mathbf{O} : 3 d\text{NO}_3^-/\text{d}t + 2 d\text{HNO}_2/\text{d}t + 2 d\text{NO}_2/\text{d}t + d\text{H}_2\text{O}/\text{d}t = 0 \quad (10)$$

$$\mathbf{[Fe]} : d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t + d[\text{Fe}]^{3+}/\text{d}t = 0 \quad (11)$$

et la cinquième par la conservation des charges électriques :

$$\mathbf{e^-} : -d\text{H}^+/\text{d}t + d\text{NO}_3^-/\text{d}t - 2 d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t - 3 d[\text{Fe}]^{3+}/\text{d}t = 0 \quad (12)$$

Ces équations doivent *a priori* être indépendantes. On peut évidemment le vérifier en calculant le rang de la matrice des coefficients de chaque espèce : il est bien égal à 5.

L'existence de ces relations signifie que l'on peut modéliser la réaction ([r 3a,3b](#)) aussi bien par le *système complet* des 7 équations différentielles correspondant aux 7 espèces, comme nous l'avons indiqué dans la [section 2](#) que par un *système réduit* de 2 équations différentielles et des $K = 5$ équations ci-dessus.

En pratique, pour écrire un système réduit, il faut d'abord choisir quelles espèces mettre sous forme d'équations différentielles. Il n'y a pas de règle pour cela, le choix est, théoriquement du moins, entièrement libre .

1) Les espèces ainsi choisies sont appelées par certains auteurs *constituants principaux*, mais il s'agit bien d'un choix arbitraire et les espèces choisies n'ont aucun statut particulier.

2) Il peut toutefois y avoir des raisons numériques pour effectuer ce choix. En effet, en particulier si les espèces traitées par les équations de dépendance sont en très faibles concentrations, elles accumulent lors de l'intégration numérique les erreurs d'arrondi et cela peut fausser celle-ci. Il est même des cas où il est préférable, bien que plus long, d'intégrer le système complet, les erreurs d'arrondi se répartissant alors sur l'ensemble des variables.

Choisissons par exemple NO_2 et $[\text{Fe}]^{2+}$ comme variables indépendantes. Les deux équations différentielles sont alors :

$$d\text{NO}_2/\text{d}t = 2r_1 - 2r_2 - r_3 + r_4 \quad (13)$$

$$d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t = -r_3 + r_4 \quad (14)$$

r_1 à r_4 étant les vitesses instantanées des 4 réactions élémentaires, sans préjuger des lois de vitesse utilisées.

Les 5 relations à utiliser pour les autres espèces sont à déduire des relations ([8](#)) à ([12](#)), par éliminations successives. On arrive ainsi aux relations :

$$d[\text{Fe}]^{3+}/\text{d}t = -d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t \quad (15)$$

$$d\text{H}_2\text{O}/\text{d}t = -1/2 d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t + 1/2 d\text{NO}_2/\text{d}t \quad (16)$$

$$d\text{HNO}_2/\text{d}t = -1/2 d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t - 1/2 d\text{NO}_2/\text{d}t \quad (17)$$

$$d\text{H}^+/\text{d}t = 3/2 d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t - 1/2 d\text{NO}_2/\text{d}t \quad (18)$$

$$d\text{NO}_3^-/\text{d}t = 1/2 d[\text{Fe}]^{2+}/\text{d}t - 1/2 d\text{NO}_2/\text{d}t \quad (19)$$

qu'il ne reste plus qu'à traduire en termes de concentrations, en prenant en compte la quantité initiale de chaque espèce :

$$[\text{Fe}]^{3+} = ([\text{Fe}]^{3+})_0 + ([\text{Fe}]^{2+})_0 - [\text{Fe}]^{2+} \quad (20)$$

$$\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_0 + 1/2 [([\text{Fe}]^{2+})_0 - [\text{Fe}]^{2+}] - 1/2 [(\text{NO}_2)_0 - \text{NO}_2] \quad (21)$$

$$\text{HNO}_2 = (\text{HNO}_2)_0 + 1/2 [([\text{Fe}]^{2+})_0 - [\text{Fe}]^{2+}] + 1/2 [(\text{NO}_2)_0 - \text{NO}_2] \quad (22)$$

$$\text{H}^+ = (\text{H}^+)_0 - 3/2 [([\text{Fe}]^{2+})_0 - [\text{Fe}]^{2+}] + 1/2 [(\text{NO}_2)_0 - \text{NO}_2] \quad (23)$$

$$\text{NO}_3^- = (\text{NO}_3^-)_0 - 1/2 [([\text{Fe}]^{2+})_0 - [\text{Fe}]^{2+}] + 1/2 [(\text{NO}_2)_0 - \text{NO}_2] \quad (24)$$

La méthode décrite ci-dessus, toujours applicable, naturellement, peut devenir fastidieuse lorsque le nombre d'espèces et d'atomes différents est important, mais elle a été présentée ici parce qu'elle est fondée sur la racine même des équations de conservation. Toutefois, sachant combien de relations sont possibles (nécessaires), par l'analyse du rang de la matrice des coefficients stœchiométriques, et sachant que le [système complet des équations différentielles](#) contient également les lois de conservation, il est en général plus facile de trouver ces relations en écrivant d'abord la totalité des équations différentielles. Ainsi, pour cette réaction :

$$d\text{H}^+/dt = -r_1 + r_2 - r_3 + r_4$$

$$d\text{NO}_3^-/dt = -r_1 + r_2$$

$$d\text{HNO}_2/dt = -r_1 + r_2 + r_3 - r_4$$

$$d\text{NO}_2/dt = 2r_1 - 2r_2 - r_3 + r_4$$

$$d\text{H}_2\text{O}/dt = r_1 - r_2$$

$$d[\text{Fe}]^{2+}/dt = -r_3 + r_4$$

$$d[\text{Fe}]^{3+}/dt = r_3 - r_4$$

d'où il est plus facile de dégager les relations [\(15\)](#) à [\(19\)](#).

Sa : exercice 9

Réaction de Bazsa et Lengyel :

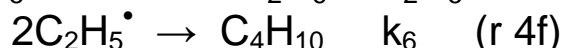
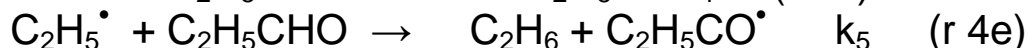
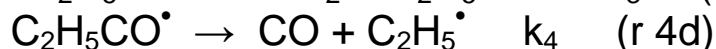
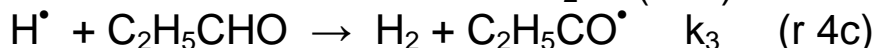
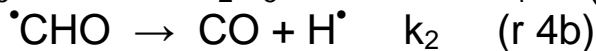
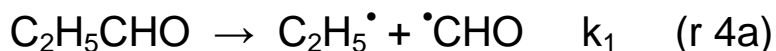
1 Sens $[\text{Fe}]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}]^{3+}$

2 Sens $[\text{Fe}]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}]^{2+}$

3 Système d'équations réduit

Contrairement aux charges électriques, la présence de radicaux n'introduit pas de loi de conservation supplémentaire, car les atomes concernés, appartenant à des espèces différentes, sont déjà comptabilisés dans les lois de conservation des atomes, comme l'illustre l'exemple suivant :

Le mécanisme réactionnel de la **pyrolyse du propanal en phase gazeuse** peut être décrit par les R = 6 réactions élémentaires suivantes :



qui mettent en jeu L = 9 espèces différentes.

On peut vérifier que le rang de la matrice des coefficients est Q = 6. Les 9 – 6 = 3 relations de dépendance nécessaires sont données par les équations de conservation des 3 atomes constitutifs : C, H et O.

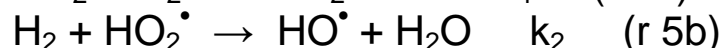
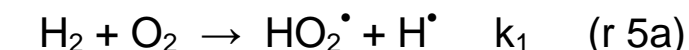
Les règles de combinaison des radicaux n'apportent pas de relation de conservation supplémentaire.

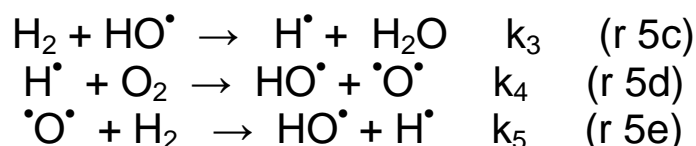
On pourrait remplacer les atomes réels C, H, et O par les atomes de fait (C₂H₅), (CO) et H, en remarquant que C₂H₆ = (C₂H₅)H et C₄H₁₀ = (C₂H₅)₂. On arriverait évidemment aux mêmes résultats.

Relations supplémentaires : Q < min (R, L)

Comme on l'a évoqué à la [section 3.1](#), il se peut, à cause de la structure même du mécanisme réactionnel, que le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques, Q, soit inférieur au minimum de R et L. Cela donne lieu alors à des relations de dépendance supplémentaires, comme l'illustre l'exemple suivant :

La réaction de **combustion de l'hydrogène dans l'oxygène** met en jeu un mécanisme complexe, la plupart des auteurs font intervenir les réactions élémentaires suivantes :





Ce mécanisme fait donc intervenir $L = 7$ espèces et $R = 5$ réactions. La matrice $\mathbf{S}_{5,7}$ est

	H_2	O_2	HO_2^\bullet	H^\bullet	HO^\bullet	H_2O	O^\bullet
\mathbf{s}_1	-1	-1	1	1	0	0	0
\mathbf{s}_2	-1	0	-1	0	1	1	0
\mathbf{s}_3	-1	0	0	1	-1	1	0
\mathbf{s}_4	0	-1	0	-1	1	0	1
\mathbf{s}_5	-1	0	0	1	1	0	-1

Le nombre d'atomes distincts, H et O, étant $K = 2$, les bilans de ces 2 atomes donnent $L - R = 2$ relations de dépendance. Ces 2 relations sont :

$$\mathbf{H} : 2 \frac{d\text{H}_2}{dt} + \frac{d\text{HO}_2^\bullet}{dt} + \frac{d\text{H}^\bullet}{dt} + \frac{d\text{HO}^\bullet}{dt} + 2 \frac{d\text{H}_2\text{O}}{dt} = 0 \quad (25)$$

$$\mathbf{O} : 2 \frac{d\text{O}_2}{dt} + 2 \frac{d\text{HO}_2^\bullet}{dt} + \frac{d\text{HO}^\bullet}{dt} + \frac{d\text{H}_2\text{O}}{dt} + \frac{d\text{O}^\bullet}{dt} = 0 \quad (26)$$

Mais il se trouve que le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques est ici $Q = 4$ ($= R - 1$). En effet, on peut exprimer, par exemple, le vecteur-réaction \mathbf{s}_5 comme une combinaison linéaire des autres :

$$\mathbf{s}_5 = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4 \quad (27)$$

Il doit donc exister une relation supplémentaire entre les espèces, ne découlant pas des lois de conservation. On peut vérifier, en écrivant les équations cinétiques, qu'il existe bien la relation, indépendante des deux précédentes :

$$\frac{d\text{H}_2}{dt} + \frac{d\text{H}^\bullet}{dt} - \frac{d\text{O}_2}{dt} - \frac{d\text{HO}_2^\bullet}{dt} = 0 \quad (28)$$

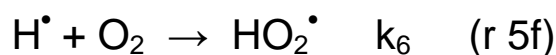
qui se traduit par la *quantité invariante* :

$$\text{H}_2 + \text{H}^\bullet - \text{O}_2 - \text{HO}_2^\bullet = \text{cte.} \quad (29)$$

Rappelons que le choix des espèces indépendantes, ainsi que des vecteurs-réaction indépendants est libre, pourvu qu'ils soient effectivement indépendants, c'est-à-dire que la sous-matrice leur correspondant soit de rang Q .

Les relations (27) à (29) sont des *propriétés particulières, indépendante des lois de vitesse et des lois de conservation, dues à l'ensemble des stœchiométries du mécanisme réactionnel* tel qu'il est écrit ci-dessus.

Pour s'en convaincre, il suffit d'ajouter à ce mécanisme une sixième réaction, aussi plausible :



Les nombres d'espèces, L, et d'atomes distincts ne changent pas, les relations (25) et (26) sont donc toujours valables. Mais le nombre de réactions est maintenant R = 6, et le rang de la matrice stœchiométrique devient Q = 5, le nouveau vecteur-réaction étant indépendant. Il n'existe donc plus de relation supplémentaire analogue à (28), bien que la relation (27) soit toujours vraie.

Vecteurs-réaction linéairement dépendants

Dans l'exemple précédent, nous avons vu qu'un des vecteurs-réaction était une combinaison linéaire des quatre autres (27). Est-ce à dire que l'on pourrait supprimer la réaction (r 5e), par exemple ? Du point de vue strictement stœchiométrique cela ne changerait pas les relations (25) à (29), les espèces étant les mêmes, et la réaction se déroulerait dans le même sous-espace stœchiométrique. Mais la réponse est non, car, du point de vue cinétique, cette réaction est dotée d'une constante de vitesse propre.

Le fait qu'un vecteur-réaction ne soit pas indépendant exprime simplement que la stœchiométrie de la réaction qu'il représente est déjà contenue dans l'ensemble des autres réactions, bien qu'elle ait un comportement cinétique différent. De telles situations, où supprimer une réaction serait un non-sens, ne manquent pas. Par exemple, une réaction autocatalytique $A + B \rightarrow 2B$, peut être accompagnée de sa forme spontanée, non autocatalytique, $A \rightarrow B$, se traduisant par le même vecteur-réaction $\{-1, 1\}$. De même, peuvent coexister des réactions du type $2A \rightarrow 2B$ et $A \rightarrow B$, etc.

Naturellement, il n'est pas interdit pour autant et même recommandé, en présence de telles situations, de se demander si toutes les réactions introduites dans un mécanisme sont réellement nécessaires.

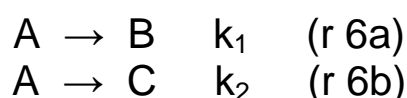
Sa : exercice 10

Calcul du rang de la matrice stœchiométrique avec *Modan*

3.3. Sous-espace cinétique

Les coefficients stœchiométriques et la notion d'espace stœchiométrique qui en découle, s'ils déterminent en grande partie le cadre dans lequel se déroule une réaction, sont indépendants de toute considération proprement cinétique. Or, il se peut que la cinétique, par le jeu des *lois de vitesse*, introduise de nouvelles relations entre les espèces, réduisant ainsi le sous-espace stœchiométrique, Δ , en un sous-espace cinétique, Δ' , de dimension Q' inférieure à Q .

Un exemple évident en est donné par l'ensemble des deux réactions parallèles :



Comme dans l'exemple de la [figure IV.1](#), la matrice des coefficients stœchiométriques $S_{2,3}$

$$\begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

est de rang $Q = 2$. Mais, les lois de vitesse étant du type *action de masse*, **hypothèse ici indispensable**, on voit immédiatement que les deux vitesses r_1 et r_2 sont dans un rapport constant :

$$r_1/r_2 = (k_1A)/(k_2A) = k_1/k_2$$

On peut également traduire cela dans l'équation (6), qui devient ici :

$$dC/dt = \{k_1A, k_2A\} \times S_{2,3} = A \{-(k_1+k_2), k_1, k_2\}$$

ce qui signifie que le point **M**, de coordonnées A, B et C se déplace suivant la direction constante du vecteur

$$\{-(k_1+k_2), k_1, k_2\}.$$

Il en résulte les relations entre les dérivées

$$(dB/dt)/(dC/dt) = k_1/k_2$$

soit, si on suppose de plus $B_0 = C_0 = 0$,

$$B/C = k_1/k_2 \quad (30)$$

Ainsi, la trajectoire du point **M** dans l'espace réactionnel est située à l'intersection, Δ' , du plan défini par les deux vecteurs-réaction, Δ , et du plan passant par l'axe OA, défini par l'équation (30), comme indiqué sur la [figure IV.2](#). La réaction devient de ce fait monovariante.

Si l'on adjoint à (r 6a) et (r 6b) une troisième réaction $B + C \rightarrow D \quad k_3 \quad (\text{r } 6c)$ bien que l'on ait toujours

$$r_1/r_2 = (k_1A)/(k_2A) = k_1/k_2$$

la relation (30), n'est plus vraie car B et C sont aussi impliqués dans la réaction bimoléculaire (r 6c), et le point M ne se déplace plus suivant une direction constante.

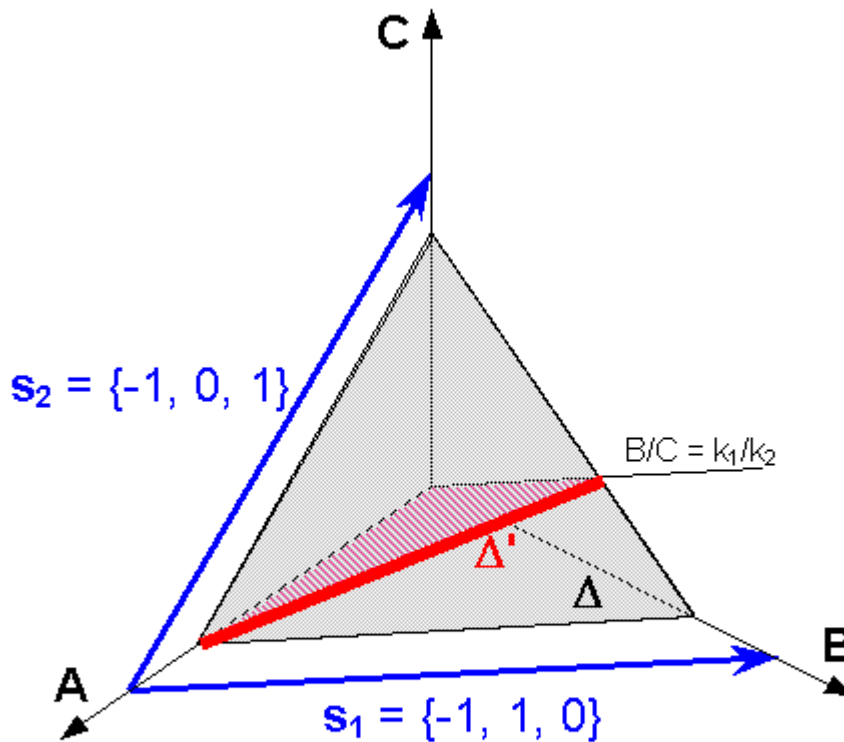
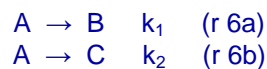


Fig. IV.2 **Sous-espace cinétique**

Soit les deux réactions parallèles :



Les deux vecteurs-réaction s_1 et s_2 sont bien indépendants, mais les lois de vitesse imposent que le rapport B/C soit invariant. La trajectoire (en rouge) se situe donc à l'intersection, Δ' , du sous-espace stœchiométrique, plan Δ , et du plan $B/C = k_1/k_2$.

Des relations issues des lois de vitesse comme la relation (30) peuvent être difficiles à déceler dans un mécanisme réactionnel, hormis dans les cas très simples comme celui-ci. Or, lorsqu'il en existe, elles constituent une caractéristique de ce

mécanisme qui peut être importante. Il est donc souhaitable au moins de savoir s'il en existe, c'est-à-dire si le *sous-espace cinétique* coïncide, ou non, avec le *sous-espace stœchiométrique* : si c'est le cas, il sera alors inutile de chercher de telles relations, et dans le cas inverse, on sera assuré qu'il en existe.

complément : Coïncidence des sous-espaces cinétique et stœchiométrique.

4. Equilibre, bilan global

4.1. Etat stationnaire et équilibre thermodynamique

Si, lorsque t tend vers l'infini, **les dérivées de toutes les espèces** (nombres de moles ou concentrations) figurant dans un mécanisme réactionnel **tendent vers zéro**, ce qui est le cas dans toutes les situations envisagées dans cette première partie, on dit que le système d'équations cinétiques atteint un état stationnaire, défini par les *équations stationnaires* :

$$dC_j/dt = 0 \quad (j = 1 \text{ à } L, t = \infty) \quad (31)$$

c'est-à-dire les L *équations algébriques* :

$$\sum_{(i=1 \text{ à } R)} r_i(C_{st}) (v'_{ij} - v_{ij}) = 0 \quad (j = 1 \text{ à } L) \quad (32)$$

dans lesquelles les r_i sont les lois de vitesse utilisées, et C_{st} désigne le vecteur des concentrations stationnaires.

A l'*équilibre thermodynamique*, ces équations sont obligatoirement vérifiées, mais la réciproque n'est pas vraie : ces équations, à elles seules, ne définissent pas un état d'équilibre thermodynamique.

Une discussion des pré-requis de l'équilibre thermodynamique n'est pas le sujet ici. Nous nous contenterons de souligner, en particulier, que les conditions de stationnarité n'impliquent pas nécessairement le respect du principe de *micro-réversibilité* et son corollaire, le [principe de l'équilibre détaillé](#), qui doivent bien entendu être respectés à l'équilibre thermodynamique.

Le respect du principe de l'équilibre détaillé peut découler "naturellement" des équations de stationnarité, mais ce n'est pas toujours le cas, et on doit alors imposer des contraintes supplémentaires aux constantes de vitesse, ou interdire certaines réactions. Voir le complément [Conséquences du principe de l'équilibre détaillé](#).

Ce n'est donc qu'au cas par cas qu'on peut déterminer si l'état défini par les équations stationnaires (31-32) coïncide avec l'état d'équilibre et, le cas échéant, faire en sorte qu'il en soit ainsi.

Il convient de rappeler que l'équilibre thermodynamique est défini pour un *système isolé*, ou pour un système *non isolé* faisant partie d'un système plus grand, lui même isolé et en équilibre thermodynamique. Dans nos hypothèses générales (H1) nous avons postulé un *système fermé* (aux échanges de matière) et *thermostaté* (ce qui suppose échange d'énergie), mais pas *isolé*.

Alors, doit-on respecter à tout prix les principes liés à l'équilibre thermodynamique? Si l'on prétend faire une description complète et rigoureuse d'un système évoluant vers l'état d'équilibre thermodynamique, à l'aide de réactions réellement élémentaires, la réponse est bien évidemment oui. Mais en pratique, la cinétique envisage également des situations différentes, dont nous donnons ci-dessous un aperçu.

Les réacteurs ouverts, ou les systèmes photochimiques, sont des exemples de situations dans lesquelles le système est *maintenu hors équilibre* et ne peut atteindre qu'un état stationnaire. Dans la modélisation de ces systèmes, on peut être amené, par exemple, à utiliser des constantes de vitesse qui résument des réactions proprement dites et des processus de maintien hors équilibre. Il est bien évident que ces constantes de vitesse n'ont aucune raison d'être soumises aux règles de l'équilibre détaillé. Cela est couramment admis et justifié. Or, il peut en être pratiquement de même en réacteur fermé, lorsqu'un composé en grand excès, dont la concentration est incluse en général dans les constantes de vitesse, sert de réactif à une des réactions d'un mécanisme.

La cinétique a pour objectif de décrire tout type de comportements. Il serait donc contradictoire d'exclure à tout prix des mécanismes (par ailleurs toujours incomplets et imparfaits) ne répondant pas aux critères de l'équilibre détaillé, mais modélisant correctement un système donné. En particulier, nous n'excluons pas les mécanismes, ou parties de mécanismes, dits *faiblement réversibles*, constitués de boucles de réactions, elles mêmes non nécessairement réversibles.

Considérons, par exemple, la réaction en triangle composée des trois réactions élémentaires *non-réversibles* :



Pour être en accord avec le principe de l'équilibre détaillé, à l'équilibre thermodynamique toutes les vitesses doivent être nulles. En effet, une réaction non réversible doit être considérée comme une réaction réversible dont la vitesse inverse est nulle, ce qui implique qu'à l'équilibre, les deux vitesses de chaque réaction élémentaire devant être égales, la vitesse directe soit nulle également. On devrait donc avoir à l'équilibre thermodynamique :

$$k_1 A_e = k_2 B_e = k_3 C_e = 0$$

l'alternative $A_e = B_e = C_e = 0$ n'étant manifestement pas possible à cause de la conservation de la matière mise au départ, il n'y aurait d'autre solution que :

$$A_e = B_e = 0 \text{ et } k_3 = 0$$

c'est-à-dire, en fin de compte, que la microréversibilité *interdit* ce type de réaction (le retour de C vers A). En effet, si une telle réaction, composée de réactions vraiment élémentaires, était possible en système isolé... le mouvement perpétuel ne serait plus à inventer ! Mais si l'on considère, par exemple, que ces réactions ne sont pas réellement monomoléculaires, mais alimentées par des espèces, connues ou inconnues, présentes dans le milieu en quantité quasi constante, la situation est analogue à celle d'un système ouvert, maintenu hors équilibre, et les constantes de vitesse, incluant cette action "externe", ne sont plus tenues de respecter les contraintes de l'équilibre détaillé.

L'*état stationnaire* de cette réaction, si on ne respecte pas le principe de micro-réversibilité, est donné par la résolution du système d'équations :

$$k_1 A_{st} = k_2 B_{st} = k_3 C_{st}$$

$$A_{st} + B_{st} + C_{st} = A_0$$

d'où l'on obtient :

$$A_{st} = A_0 k_2 k_3 / (k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1); \quad B_{st} = A_0 k_1 k_3 / (k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1); \quad C_{st} = A_0 k_1 k_2 / (k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1)$$

la concentration des espèces externes étant incluse dans les constantes de vitesse.

Ainsi, nous admettons en cinétique des modèles ne satisfaisant pas au principe de l'équilibre détaillé, dans les situations où cela peut se justifier.

D'autre part, l'équilibre thermodynamique est stable et unique. Nous verrons dans la deuxième partie que l'analyse cinétique, telle que nous la présentons ici, s'applique aussi à des systèmes pouvant conduire à des états stationnaires instables et multiples, ou à des cycles, périodiques ou non.

Sauf indication contraire et par souci de simplicité, nous désignerons par "équilibre", et noterons X_e , l'*état stationnaire* résultant des équations cinétiques, réservant le terme *stationnaire* plutôt aux systèmes explicitement ouverts.

En conséquence, nous désignerons donc également par *constante d'équilibre* la constante d'équilibre cinétique, c'est-à-dire le rapport de la constante de vitesse d'une réaction dans le sens choisi comme direct sur la constante de vitesse dans le sens inverse. La dimension de cette constante d'équilibre dépend donc des dimensions de ces deux constantes de vitesse et n'est adimensionnelle que si les constantes de vitesse sont de dimension identique.

4.2. Existence et nature de l'équilibre

Les équations cinétiques correspondant à un mécanisme indiquent comment une composition $C(t)$ évolue à un instant t donné. Elles ne nous disent pas, *a priori* du moins, ce qui se passera dans un temps infini, et en particulier si l'on obtiendra une composition $C(\infty)$ constante.

Ainsi, en présence d'un mécanisme donné, et si possible indépendamment des constantes de vitesse qu'on peut lui affecter, on est en droit, et en devoir devrait-on dire, de se poser les questions suivantes :

- 1) Existe-t-il, pour une composition initiale donnée $C(0)$, une composition $C(\infty)$ fixe, et, si oui, est-elle entièrement positive ($C_j > 0 \forall j$) ou certaines espèces sont-elles épuisées ?
- 2) Si cette composition fixe existe, est-elle unique ?
- 3) Les compositions fixes sont-elles stables ?
- 4) Existe-t-il des solutions sous forme de cycles périodiques ?

La réponse à ces questions, qui fait appel à la fois à la théorie des graphes et à l'algèbre linéaire, est complexe et hors du champ de notre présentation. Nous donnons cependant quelques théorèmes très importants, et que l'on peut appliquer assez facilement, dans le complément ci-dessous, qui fait suite au précédent (coïncidence des espaces cinétique et stœchiométrique).

complément : Théorèmes d'équilibre

Nous nous limiterons ici aux réactions admettant un état final fixe. Dans le cadre de cette première partie, nous admettrons donc, pour les mécanismes étudiés, que les équations cinétiques conduisent, quelles que soient les constantes de vitesse, pour t infini à une composition $C(\infty)$ fixe, unique et stable, composée de valeurs positives ou nulles.

Nous entendons par là le point final d'une réaction pour des concentrations initiales données. Cela regroupe donc aussi bien les multi-équilibres, composés uniquement de réactions réversibles, les systèmes composés de réactions non-réversibles, les systèmes mixtes combinant des réactions réversibles ou non et les systèmes comportant des boucles de réactions ou *faiblement réversibles*.

Les équations cinétiques, (3)-(6), permettent de calculer la trajectoire complète de la réaction et, en poussant l'intégration jusqu'à un temps infini, ou du moins suffisant, d'accéder à la position de l'équilibre.

D'autre part, les concentrations à l'équilibre satisfont aux équations stationnaires (31-32).

Comme la trajectoire complète de la réaction, le point d'équilibre appartient à l'espace stœchiométrique Δ (ou cinétique, Δ' , le cas échéant), déterminé par les concentrations initiales. Ainsi, si l'on fait varier les concentrations initiales, le point d'équilibre M_e décrit une courbe dans l'espace réactionnel, qui part de l'origine des axes et qui coupe chaque sous-ensemble Δ en un point et un seul.

Si le mécanisme n'est pas entièrement réversible ni faiblement réversible, au moins un des réactifs en amont de la chaîne réactionnelle doit s'épuiser, de sorte qu'au moins une concentration d'équilibre doit être nulle : le point d'équilibre M_e se situe alors obligatoirement sur un bord (ou un sommet) de Δ , comme sur la [figure IV.1](#). Par contre, si le mécanisme est entièrement réversible ou faiblement réversible, aucune espèce ne s'épuise et toutes les concentrations d'équilibre doivent être strictement positives : le point M_e doit se situer strictement à l'intérieur de Δ , soit dans Δ^+ (voir par exemple la [figure III.14](#)). On dit alors qu'il existe un *équilibre positif*.

L'existence d'un *équilibre positif* caractérise donc une réaction qui se termine pour des raisons purement cinétiques, et non par l'épuisement des réactifs.

Le maintien de réactifs dans le mélange final est de toute évidence une condition nécessaire, bien que loin d'être suffisante, pour observer des comportements plus complexes, comme la bistabilité ou des oscillations.

4.3. Calcul de l'équilibre et bilan global

L'un des buts de l'étude d'une réaction est de savoir au bout du compte ce que sera son résultat. S'il est quelques cas où cet objectif peut être effectivement atteint sans une réelle étude cinétique, le problème n'est en général pas simple et ne peut être résolu qu'à partir des équations cinétiques.

L'équilibre étant décrit par les équations stationnaires (32), il est *en principe possible*, à partir de ces équations algébriques et, naturellement, des équations de conservation qui font le lien avec les conditions initiales, de calculer directement la position de l'équilibre, sans calculer la trajectoire complète. Cependant, d'une part, le système d'équations algébriques à L variables à résoudre n'est en général pas linéaire (dès qu'il y a au moins une réaction bimoléculaire). D'autre part, il s'avère fréquemment qu'un certain nombre de ces équations, voire toutes ([exemple 3](#)), soient vérifiées dès que l'une d'entre elles l'est, de sorte qu'on ne dispose plus d'un

nombre suffisant d'équations. Il n'existe dès lors pas de méthode pour résoudre de tels systèmes, pas même les méthodes numériques de résolution des systèmes d'équations algébriques non-linéaires. La seule solution est alors de procéder à l'intégration numérique de la totalité de la trajectoire réactionnelle.

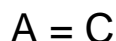
De fait, l'intégration numérique des équations cinétiques jusqu'à l'état stationnaire est souvent la meilleure solution, même lorsqu'il existe une solution algébrique (voir [exercice 7.2](#)).

Les valeurs à l'équilibre $C_{j,e}$ étant trouvées, le *bilan global* de la réaction est donné par les relations qui relient les différents termes $C_{j,e} - C_{j,0}$. Ces termes sont les composantes du *vecteur-bilan*, $\mathbf{M}_0\mathbf{M}_e$, \mathbf{M}_0 et \mathbf{M}_e étant les points représentatifs dans l'espace réactionnel, respectivement à l'origine ($t = 0$) et à l'équilibre.

Dans certains cas, on peut aboutir à une expression de bilan global simple, indépendante des conditions initiales et des constantes de vitesse, où ne figurent que des coefficients stœchiométriques, comme dans le cas des réactions élémentaires. On peut alors prévoir exactement le résultat de la réaction, indépendamment de toute considération cinétique.

Mais d'une façon générale, le bilan global dépend de tous ces paramètres.

Ainsi, la réaction en série $A \rightarrow B \rightarrow C$, en supposant $B_0 = C_0 = 0$, donnera de toute évidence le bilan global $C_e = A_0$, que l'on traduit par la notation habituelle des bilans:



Le vecteur-bilan est $\mathbf{M}_0\mathbf{M}_e = A_0 \{-1, 0, 1\}$ ([voir Fig. IV.1](#))

Mais il suffit que la deuxième réaction soit réversible, $B \rightleftharpoons C$ (k_2, k_3), pour que cette notation n'aie plus aucun sens, puisqu'à l'équilibre on aura

$$C_e/B_e = k_2/k_3$$

$$B_e + C_e = A_0$$

d'où l'on obtient immédiatement :

$$B_e = k_3 A_0 / (k_2 + k_3) \text{ et } C_e = k_2 A_0 / (k_2 + k_3)$$

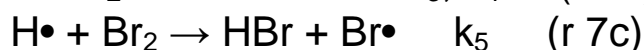
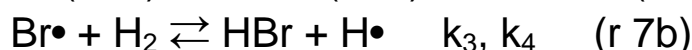
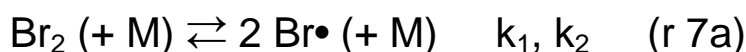
ce qui a pour conséquence que le bilan global dépendra vraisemblablement de tout ce qui peut influencer sur la constante d'équilibre k_2/k_3 (température, solvant, etc.). Le vecteur-bilan joint alors \mathbf{M}_0 à un point \mathbf{M}_e situé quelque part sur l'intersection de Δ avec le plan BOC.

Ce simple exemple suffit à écarter l'idée de vouloir à *tout prix* représenter une réaction composée par une ou même plusieurs équations de bilan de type stœchiométrique.

Les trois exemples suivants illustrent quelques cas de figure. Le but est de dégager des caractéristiques inhérentes à la structure même du mécanisme, c'est pourquoi nous excluons ici toutes approximations, qui pourraient être légitimes en réalité, en fonction des valeurs de constantes de vitesse ou des concentrations de certaines espèces.

exemple 1 : bilan stœchiométrique pour certaines conditions initiales

Nous avons vu ([Ch.I.1.2](#) et [Ch.II.1.2](#)) que la **synthèse d'HBr** peut être décrite par le mécanisme :



Nous supposons que l'espèce M, qui représente n'importe quelle molécule présente dans le milieu ou les parois du réacteur, est constante et nous l'intégrons dans les constantes de vitesse.

Posons :

$$a = \text{Br}_{2,e} ; b = \text{Br}\cdot_e ; c = \text{H}_{2,e} ; d = \text{HBr}_e ; e = \text{H}\cdot_e$$

Les équations stationnaires sont :

$$d\text{Br}_2/dt = 0 : \quad -k_1a + k_2b^2 - k_5ae = 0 \quad (33)$$

$$d\text{Br}\cdot/dt = 0 : \quad 2k_1a - 2k_2b^2 - k_3bc + k_4de + k_5ae = 0 \quad (34)$$

$$d\text{H}_2/dt = 0 : \quad -k_3bc + k_4de = 0 \quad (35)$$

$$d\text{HBr}/dt = 0 : \quad k_3bc - k_4de + k_5ae = 0 \quad (36)$$

$$d\text{H}\cdot/dt = 0 : \quad k_3bc - k_4de - k_5ae = 0 \quad (37)$$

Remarquons d'abord que l'équation (35) entraîne que les équations (36) et (37) se réduisent à

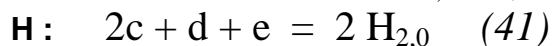
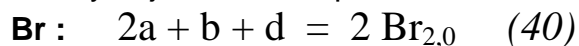
$$k_5ae = 0 \quad (38)$$

ce qui entraîne à son tour que les équations (33) et (34) se réduisent à

$$k_1a - k_2b^2 = 0 \quad (39)$$

c'est-à-dire que le *principe de l'équilibre détaillé* est ici respecté *de facto*. Cela signifie aussi que les 5 équations (33) à (37) se réduisent en fait aux 3 équations : (35), (38) et (39).

Il faut y adjoindre les équations de conservation des atomes :



Deux solutions sont possibles :

1) Les équations (35), (38) et (39) sont vérifiées si

$$a = b = e = 0$$

(40) et (41) conduisent alors à

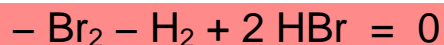
$$d = 2 \text{Br}_{2,0}$$

$$c = \text{H}_{2,0} - \text{Br}_{2,0}$$

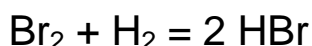
solution qui n'est physiquement acceptable que si $\text{H}_{2,0} \geq \text{Br}_{2,0}$, c'est-à-dire **si H₂ est en excès** ou en proportion dite "stœchiométrique". Le vecteur-bilan $\mathbf{M}_0\mathbf{M}_e$ est alors, en supposant $\text{Br}^*_0 = \text{HBr}_0 = \text{H}^*_0 = 0$:

	Br₂ (a)	Br* (b)	H₂ (c)	HBr (d)	H* (e)
$C_{j,e} - C_{j,0}$	$- \text{Br}_{2,0}$	0	$- \text{Br}_{2,0}$	$2\text{Br}_{2,0}$	0
$\mathbf{M}_0\mathbf{M}_e / \text{Br}_{2,0}$	-1	0	-1	2	0

qui correspond à l'équation stœchiométrique représentant le bilan *global* de la réaction :



plus souvent présenté sous la forme



2) Les équations (35) et (38) sont également vérifiées si

$$c = e = 0$$

d'où, d'après (41)

$$d = 2 \text{H}_{2,0}$$

et l'équation (40) devient

$$2a + b = 2 \text{Br}_{2,0} - 2 \text{H}_{2,0}$$

qui n'est physiquement acceptable que si $\text{Br}_{2,0} > \text{H}_{2,0}$, c'est-à-dire **si Br₂ est en excès**.

L'utilisation de cette dernière équation et de (39) conduit à l'équation du second degré en b :

$$2 (k_2/k_1) b^2 + b + 2 (\text{H}_{2,0} - \text{Br}_{2,0}) = 0$$

dont la solution positive est :

$$b = \left\{ -1 + [1 + 16 (\text{Br}_{2,0} - \text{H}_{2,0}) k_2/k_1]^{1/2} \right\} k_1/(4k_2)$$

et d'après (39) :

$$a = k_2 b^2 / k_1$$

Les valeurs de Br₂ et de Br• à l'équilibre dépendent donc à la fois des conditions initiales et de la constante d'équilibre k₁/k₂. Le vecteur-bilan est donc maintenant :

	Br ₂ (a)	Br• (b)	H ₂ (c)	HBr (d)	H• (e)
$C_{j,e} - C_{j,0}$	$k_2 b^2 / k_1 - Br_{2,0}$	b	- H _{2,0}	2 H _{2,0}	0
$M_0 M_e / H_{2,0}$	$(k_2 b^2 / k_1 - Br_{2,0}) / H_{2,0}$	$b / H_{2,0}$	- 1	2	0

qui ne peut pas se traduire par une équation purement stœchiométrique. On n'a cette fois qu'un bilan *partiel* : H₂ = 2 HBr. Les valeurs de Br₂ et Br• dépendent de la cinétique.

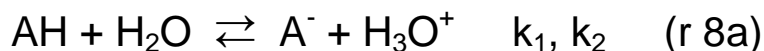
Il reste des radicaux Br• en fin de réaction puisque la réaction (r 7a), réversible, constitue un "réservoir" qui ne peut être vidé que par H₂, et H• (r 7b-c), or ceux-ci sont épuisés avant, dans cette situation.

Naturellement, avec des constantes de vitesse réalistes, en particulier k₂ >> k₁, la concentration Br• reste extrêmement faible, de sorte que le bilan H₂ + Br₂ = 2 HBr est pratiquement vérifié même dans la situation Br_{2,0} > H_{2,0}. Mais ce sont les résultats dus à la structure du mécanisme, indépendamment des constantes de vitesse, qui nous intéressent ici.

exemple 2 : bilan non-stœchiométrique

Lorsque le mécanisme est entièrement réversible (multi-équilibres) la position de l'équilibre dépend toujours des conditions initiales et des constantes d'équilibre.

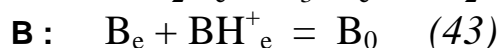
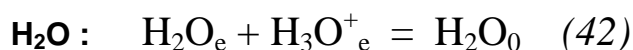
Dissociation par l'eau et neutralisation par une trace de base :



AH représente par exemple un phénol fortement acide. On suppose que cette réaction a lieu dans un solvant organique contenant des résidus basiques, B, et une certaine quantité d'eau.

Ce mécanisme met en jeu L = 6 espèces et le rang de la matrice stœchiométrique est Q = 2. Il doit donc exister 4 relations, qui sont données par les équations de conservation des atomes de fait et des charges électriques, écrites pour les concentrations à l'équilibre :

$$\mathbf{A} : \quad AH_e + A^-_e = AH_0 \quad (41)$$



4 des 6 variables peuvent donc s'exprimer en fonction des 2 autres. Afin de conserver la symétrie du problème, choisissons pour ces 2 variables :

$$x = \text{H}_3\text{O}^+_e ; y = \text{BH}^+_e$$

et posons

$$a = \text{AH}_0 ; b = \text{H}_2\text{O}_0 ; c = \text{B}_0$$

Les 4 autres variables ont donc pour expression :

$$\text{A}^-_e = x + y ; \text{H}_2\text{O}_e = b - x ; \text{B}_e = c - y ; \text{AH}_e = a - x - y$$

Les équations stationnaires sont alors

$$k_1 (a - x - y) (b - x) - k_2 (x + y) x = 0$$

$$k_3 (a - x - y) (c - y) - k_4 (x + y) y = 0$$

soit en utilisant les constantes d'équilibre $\mathbf{K}_1 = k_1/k_2$ et $\mathbf{K}_2 = k_3/k_4$:

$$\mathbf{K}_1 (a - x - y) (b - x) - (x + y) x = 0 \quad (45)$$

$$\mathbf{K}_2 (a - x - y) (c - y) - (x + y) y = 0 \quad (46)$$

On peut donc déjà remarquer que la position de l'équilibre ne dépendra que des constantes d'équilibre \mathbf{K}_1 et \mathbf{K}_2 , et non des constantes de vitesse elles-mêmes.

De (45) on tire

$$y = [(\mathbf{K}_1 - 1) x^2 - \mathbf{K}_1(a + b) x + \mathbf{K}_1 ab] / [\mathbf{K}_1 b - (\mathbf{K}_1 - 1) x]$$

en reportant cette expression dans (46), et après quelques arrangements, on obtient l'équation du 3^{ème} degré en x , les termes du 4^{ème} degré s'éliminant :

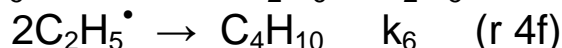
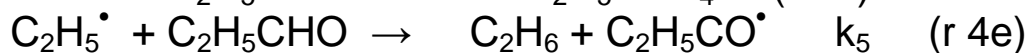
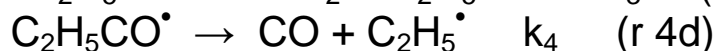
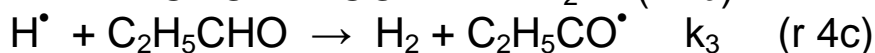
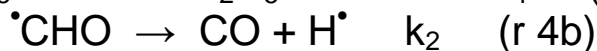
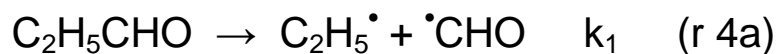
$$(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)(\mathbf{K}_1 - 1) x^3 + [\mathbf{K}_1(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1)(a + b) - (\mathbf{K}_1 - 1)(\mathbf{K}_2 c + \mathbf{K}_1 b)] x^2 + [\mathbf{K}_2(c - a) + \mathbf{K}_1(2a + b)] x - \mathbf{K}_1^2 ab^2 = 0 \quad (47)$$

... nous laisserons aux amateurs le soin de la résoudre par la méthode de Cardan, et de choisir la racine physiquement acceptable !

Ce qui nous intéresse c'est que les 6 valeurs à l'équilibre dépendent dans tous les cas des *conditions initiales* et des *constantes d'équilibre*, comme, d'ailleurs, dans le cas d'une réaction réversible seule. Il n'est donc pas question ici d'équation de bilan stœchiométrique, même partiel.

exemple 3 : bilan non entièrement calculable

Reprenons l'exemple de la **pyrolyse du propanal en phase gazeuse** ([r 4a-f](#)).



Posons :

$$a = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_e$$

$$d = \text{CO}_e$$

$$g = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^\bullet_e$$

$$b = \text{C}_2\text{H}_5^\bullet_e$$

$$e = \text{H}^\bullet_e$$

$$h = \text{C}_2\text{H}_{6,e}$$

$$c = \text{}^\bullet\text{CHO}_e$$

$$f = \text{H}_{2,e}$$

$$i = \text{C}_4\text{H}_{10,e}$$

et soient r_1 à r_6 les vitesses des réactions 4a à 4f, respectivement.

Les équations stationnaires sont :

$$a: \quad r_1 + r_3 + r_5 = 0 \quad (48)$$

$$b: \quad r_1 + r_4 - r_5 - 2r_6 = 0 \quad (49)$$

$$c: \quad r_1 - r_2 = 0 \quad (50)$$

$$d: \quad r_2 + r_4 = 0 \quad (51)$$

$$e: \quad r_2 - r_3 = 0 \quad (52)$$

$$f: \quad r_3 = 0 \quad (53)$$

$$g: \quad r_3 - r_4 + r_5 = 0 \quad (54)$$

$$h: \quad r_5 = 0 \quad (55)$$

$$i: \quad r_6 = 0 \quad (56)$$

Il est facile de constater que

$$r_3 = 0 \quad (53) \quad \Rightarrow \quad r_2 = 0 \quad (52) \quad \Rightarrow \quad r_1 = 0 \quad (50)$$

$$r_5 = 0 \quad (55) \quad \Rightarrow \quad r_4 = 0 \quad (54)$$

de sorte que toutes les vitesses r_1 à r_6 sont nulles.

L'application du principe de l'équilibre détaillé découle donc automatiquement de ce mécanisme. Rappelons qu'une réaction non-réversible peut être considérée comme une réaction réversible dont la vitesse inverse est nulle. A l'équilibre, les deux vitesses sont donc nulles, et égales, en accord avec ce principe.

On en tire directement les 4 valeurs :

$$r_1 = k_1 a = 0 \Rightarrow a = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_e = 0$$

$$r_2 = k_2 c = 0 \Rightarrow c = \text{CHO}_e = 0$$

$$r_4 = k_4 g = 0 \Rightarrow g = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_e = 0$$

$$r_6 = k_6 b^2 = 0 \Rightarrow b = \text{C}_2\text{H}_5_e = 0$$

Il reste 5 inconnues : d, e, f, h et i. On ne peut évidemment plus rien tirer des équations stationnaires (48) à (56), mais on dispose des 3 équations de conservation des atomes :

$$\text{C} : \bar{3}a + \bar{2}b + e + d + \bar{3}g + \bar{2}h + \bar{4}i = 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0 \quad (57)$$

$$\text{O} : \bar{a} + e + d + \bar{g} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0 \quad (58)$$

$$\text{H} : \bar{6}a + \bar{5}b + e + e + \bar{2}f + \bar{5}g + \bar{6}h + \bar{10}i = 6 \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0 \quad (59)$$

(les variables barrées sont nulles)

On obtient donc une 5^{ème} valeur de (58) :

$$d = \text{CO}_e = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0$$

et pour les 4 dernières, on arrive seulement, en combinant les équations (57) à (59), aux 2 relations :

$$h + 2i = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0 \quad \text{et} \quad e + 2f = 2i \quad \text{soit} :$$

$$\text{C}_2\text{H}_{6,e} + 2 \text{C}_4\text{H}_{10,e} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0 \quad (60)$$

$$\text{H}_e + 2 \text{H}_{2,e} = 2 \text{C}_4\text{H}_{10,e} \quad (61)$$

on peut rassembler ces résultats dans le tableau suivant :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	C_2H_5	CHO	CO	H^\bullet	H_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^\bullet$	C_2H_6	C_4H_{10}
$C_{j,e} - C_{j,0}$	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0$	0	0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0$?	?	0	?	?
$M_0 M_e / \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}_0$	-1	0	0	1	?	?	0	?	?

Les valeurs de a, b, c, d et g, et les relations (60) et (61), confirmées par la simulation numérique, sont certes déjà intéressantes.

Mais, d'une part, les concentrations finales des produits de la réaction, C_2H_6 , C_4H_{10} , H_2 et, accessoirement, H^\bullet , dépendent de la cinétique (des constantes de vitesse).

D'autre part, il n'est pas possible, dans ce cas, de déterminer *algébriquement* le bilan complet de cette réaction : il est nécessaire de passer par l'intégration numérique de toute la trajectoire réactionnelle. Cette constatation, si elle révèle les difficultés que l'on peut rencontrer, ne doit pas surprendre outre mesure : elle est un peu de la même nature que le fait qu'un système soit intégrable analytiquement ou non.

Sa : exercice 11

Pyrolyse du propanal

On oppose souvent la notion de *réaction totale* à celle d'équilibre, dans le sens d'un ensemble de réactions réversibles. Si cela garde tout son sens dans le cas de *réactions élémentaires*, ou de mécanismes très simples qu'il suffit de regarder, pourrait-on dire, pour savoir ce qu'ils vont faire, les exemples ci-dessus montrent clairement qu'il en est tout autrement, d'une façon générale, dans une *réaction composée*.

Une notion voisine est celle de "proportions stœchiométriques" d'un mélange initial, grâce auxquelles on espère obtenir, justement, une réaction totale. Là encore, s'agissant d'une réaction composée, les choses sont loin d'être aussi simples : il n'est pas toujours possible de déterminer de telles proportions, et il n'est pas assuré, même, qu'il en existe.

Vous l'avez bien mérité : [Résultat](#)