

Détermination statistique de la longueur moyenne d'une chaîne en cinétique chimique : application de la notion d'espérance mathématique

par Jean-Pierre SAWERYSYN

Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres-Artois
Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion URA CNRS 876
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

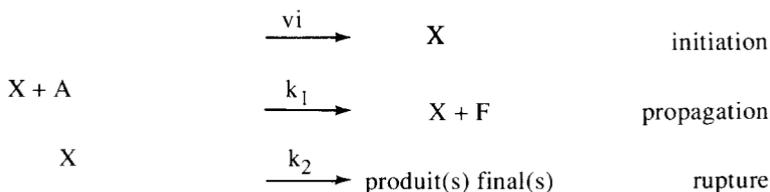
En chimie, de nombreuses réactions complexes procèdent d'un mécanisme en chaînes linéaires. On peut citer les réactions de polymérisation, des réactions de décomposition (pyrolyse des alcanes par exemple,...), des réactions de synthèse (celle du chlorure ou du bromure d'hydrogène par exemple), etc... Les processus en chaînes linéaires jouent également un rôle extrêmement important dans le développement en chaînes ramifiées des réactions d'oxydation et de combustion des composés hydrocarbonés car ils contribuent de façon prépondérante à la consommation des réactifs initiaux et à la formation des produits intermédiaires et finaux de la réaction. A ce titre, l'efficacité d'un processus en chaînes linéaires se mesure par la longueur moyenne des chaînes qu'il développe.

1. CARACTÉRISTIQUES DES RÉACTIONS EN CHAINES LINÉAIRES

Les réactions en chaînes linéaires se caractérisent par un mécanisme comportant trois types d'étapes élémentaires :

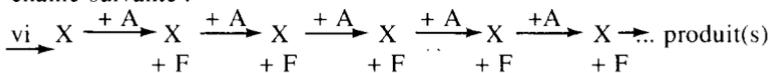
- une étape d'initiation (ou d'amorçage) responsable de la création des premiers centres actifs, généralement de nature radicalaire,
- une ou plusieurs étapes de propagation, assurant la régénération des centres actifs porteurs de chaînes,
- et, une ou plusieurs étapes de rupture de chaînes (ou de terminaison) résultant de la disparition des porteurs de chaînes par réaction de recombinaison en phase homogène ou hétérogène.

En appelant A les réactifs initiaux, X les centres actifs et F les produits finaux formés par les étapes de propagation, toute réaction en chaînes linéaires peut être représentée par le mécanisme simplifié suivant :



où v_i représente la vitesse de création initiale des centres actifs (vitesse d'initiation du processus en chaînes), k_1 et k_2 les constantes de vitesse régissant les étapes élémentaires de propagation et de rupture. Pour des raisons de simplification, nous n'avons pris en compte que les réactions de rupture d'ordre un (recombinaison hétérogène) mais le traitement proposé demeure applicable dans le cas des réactions de rupture d'ordre global égal à deux ou trois (recombinaison homogène d'atomes ou de radicaux polyatomiques).

Ce mécanisme simplifié est schématiquement équivalent à la chaîne suivante :

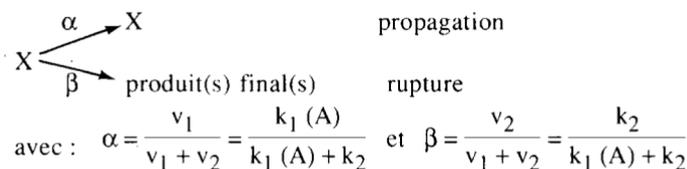


Chaque porteur de chaînes X créé a donc deux possibilités pour réagir. Il peut :

- propager la chaîne selon l'étape 1 avec une probabilité α
- ou bien, la rompre selon l'étape 2 avec une probabilité β .

La probabilité de chaque événement (propagation ou rupture) est directement proportionnelle à la vitesse réactionnelle de l'étape correspondante.

On a :



2. LONGUEUR MOYENNE DE CHAÎNES

2.1. Définition

La longueur d'une chaîne représente le nombre de maillons engendrés à partir d'un centre actif de même nature. Ainsi, la chaîne décrite précédemment comporterait cinq maillons et sa longueur ϑ serait donc égale à 5 si l'on supposait que le sixième centre actif rompt la chaîne pour former les produits finaux. Par définition, ϑ représente également le nombre de centres actifs de même nature régénérés à partir d'un seul centre actif. On conçoit aisément qu'un centre actif X donné, à l'échelle moléculaire, ne puisse pas systématiquement conduire au même nombre de centres actifs de même nature. A l'échelle macroscopique, on est donc conduit à comptabiliser le nombre moyen de centres actifs engendrés à partir d'un centre actif de même nature et par conséquent, à définir une longueur moyenne de chaînes.

2.2. Détermination statistique

Statistiquement, $\bar{\vartheta}$ représente l'espérance mathématique du nombre aléatoire x_i de maillons (ou de centres actifs de même nature) engendrés avec une probabilité p_i . Par définition, on a :

$$\bar{\vartheta} = \sum_{i=1}^n x_i p_i \tag{1}$$

où n désigne le nombre maximal de maillons constituant une chaîne. Pour déterminer $\bar{\vartheta}$, il peut être utile de dresser un tableau dans lequel on examine les différentes chaînes possibles, en indiquant le nombre de maillons correspondants et leur probabilité d'existence.

Chaînes possibles		x_i	p_i
$v_i \rightarrow X$	produits	0	$1 - \alpha$
	X \rightarrow produits	1	$\alpha(1 - \alpha)$
	X \rightarrow X \rightarrow produits	2	$\alpha^2(1 - \alpha)$
	X \rightarrow X \rightarrow X \rightarrow produits	3	$\alpha^3(1 - \alpha)$
	X \rightarrow X \rightarrow X \rightarrow X... \rightarrow produits	i	$\alpha^i(1 - \alpha)$

On a donc :

$$\bar{\vartheta} = 0.(1-\alpha) + 1. \alpha(1-\alpha) + 2.\alpha^2(1-\alpha) + 3.\alpha^3(1-\alpha) + \dots + i.\alpha^i(1-\alpha) + \dots$$

soit, en mettant $\alpha(1-\alpha)$ en facteur :

$$\bar{\vartheta} = \alpha(1-\alpha) (1+2\alpha+3\alpha^2+\dots i \alpha^{i-1}+\dots)$$

Pour déterminer la limite de la série en $i \alpha^{i-1}$ quand i devient infiniment grand, on peut remarquer que ce développement n'est que la dérivée du suivant :

$$\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots \alpha^i + \dots$$

Or, sachant que :

$$1 - \alpha^n = (1-\alpha) (1 + \alpha + \alpha^2 + \dots \alpha^i + \dots \alpha^{n-1})$$

et que, par conséquent :

$$\frac{1}{1-\alpha} = 1 + \alpha + \alpha^2 + \dots \alpha_i + \alpha^{n-1} + \frac{\alpha^n}{1-\alpha}$$

dont le dernier terme en α^n tend vers 0 quand $n \rightarrow +\infty$, car $\alpha < 1$, on peut donc montrer que :

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n i \alpha^{i-1} = \frac{1}{(1-\alpha)^2}$$

quand $i \rightarrow +\infty$.

On obtient en définitive :

$$\bar{\vartheta} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2)$$

Comme $\alpha = 1-\beta$, l'expression de $\bar{\vartheta}$ peut également s'écrire :

$$\bar{\vartheta} = \frac{1-\beta}{\beta} = \frac{1}{\beta} - 1$$

Dans l'hypothèse des chaînes longues, envisageables lorsque la rupture des chaînes constitue un événement plutôt rare ($\beta \ll 1$), l'expression de $\bar{\vartheta}$ devient plus simplement :

$$\bar{\vartheta} = \frac{1}{\beta} \quad (3)$$

c'est-à-dire que la longueur moyenne de chaînes peut-être assimilée à l'inverse de la probabilité de rupture.

Pour être applicable, la détermination statistique de la longueur moyenne de chaînes suppose la connaissance des paramètres cinétiques

des étapes de propagation ou de rupture mises en jeu. Ces grandeurs n'étant pas toujours accessibles, on peut être incité en pratique à exploiter une autre expression de la longueur moyenne de chaînes basée sur la mesure de la vitesse de production du composé final F.

2.3. Autre méthode

Sachant que l'étape d'initiation crée par unité de temps et de volume v_i centres actifs et que, par définition de la longueur moyenne de chaînes, chaque centre actif ainsi créé donne naissance en moyenne à $\bar{\vartheta}$ autres centres actifs X et par conséquent à $\bar{\vartheta}$ molécules F, alors la vitesse de production du composé final F s'écrit :

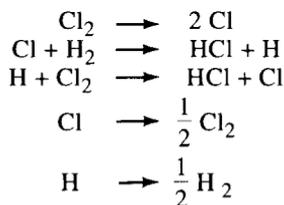
$$v_F = v_i \cdot \bar{\vartheta}$$

d'où l'on tire :
$$\bar{\vartheta} = v_F / v_i \quad (4)$$

Ainsi, selon le cas, on utilisera les relations (2) ou (4) pour estimer la longueur moyenne des chaînes linéaires mises en jeu dans la transformation étudiée.

4. CAS D'UNE RÉACTION EN CHAINES LINÉAIRES A DEUX CENTRES ACTIFS ALTERNANTS

Si le mécanisme simplifié proposé dans le paragraphe précédent a l'avantage de rendre compte des principales caractéristiques d'un processus en chaînes linéaires, il ne reflète pas la complexité des mécanismes réellement postulés en chimie. En général, une réaction en chaînes linéaires met en jeu plusieurs centres actifs de nature différente, jouant alternativement le rôle de porteurs de chaînes. Ainsi, dans le cas simple de la synthèse du chlorure d'hydrogène initiée par la photolyse de Cl_2 et ne mettant en jeu que la recombinaison hétérogène des atomes Cl et H, on a le mécanisme suivant :



Pour en savoir plus :

- L.-R. SOCHET - La cinétique des réactions en chaînes - Masson - Paris 1971.
- J.-C. DECHAUX, L. DELFOSSE, A. PERCHE, J.-P. SAWERYSYN - Problèmes de cinétique chimique avec solutions détaillées et rappels de cours - Masson - Paris 1980.
- A. PERCHE et J.-P. SAWERYSYN - B.U.P. n° 644 p.895, 1982.