

Le problème des équations stœchiométriques dans les réactions homogènes complexes

par Gérard SCACCHI

École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 54000 Nancy

Traditionnellement on distingue deux catégories de réactions complexes :

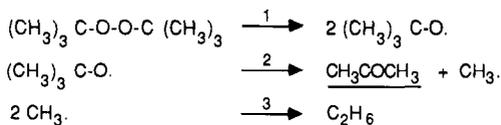
- les réactions en **séquence ouverte** : réactions par stades,
- les réactions en **séquence fermée** qui comprennent :
 - les réactions de catalyse homogène,
 - les réactions en chaînes.

L'expérience que nous avons des stages de perfectionnement pour Professeurs des Classes Préparatoires montre que la notion d'équations stœchiométriques est un concept mal connu et par là même peu utilisé, dès lors que l'on s'intéresse aux stœchiométries dans les réactions complexes. Le but de cet article est de faire le point sur ce délicat problème.

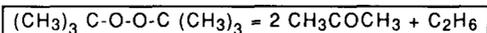
I - REACTIONS PAR STADES

Le mécanisme réactionnel est alors constitué par une "**cascade**" de processus (séquence ouverte), sans retour en arrière, contrairement aux réactions en chaînes.

Exemple : la pyrolyse du peroxyde de ditertiobutyle, en phase gazeuse, peut se représenter simplement par le mécanisme radicalaire par stades suivant :



Il est clair que pour obtenir l'équation stœchiométrique il suffit de multiplier le processus (2) par 2 et de faire la somme des 3 processus : il y a bien ainsi élimination des radicaux libres qui ne doivent, en aucune façon, apparaître dans la stœchiométrie. On obtient :



Si on désigne par [réactif] et [produit] les **concentrations**, respectivement, de **réactif disparue** et de **produit apparue** on a, évidemment (en supposant qu'on raisonne en réacteur fermé à volume constant) :

$$2 [\text{peroxyde}] = [\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 2 [\text{C}_2\text{H}_6]$$

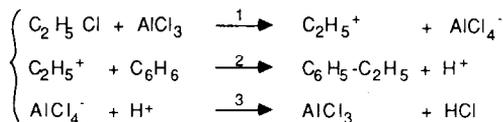
quel que soit l'avancement... tant que les seuls produits observés sont bien l'acétone et l'éthane. C'est donc un **invariant du système**. En réalité, le mécanisme précédent n'est valable qu'à faible avancement, tant que CH_3COCH_3 et C_2H_6 sont en concentration négligeable devant celle du réactif. Lorsque ceci n'est plus vrai, les radicaux $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$. et CH_3 . peuvent réagir avec les deux produits du **mécanisme primaire** pour donner d'autres produits et radicaux (**secondaires**), etc... La stœchiométrie écrite ne représente plus alors la réalité. A très faible avancement, la relation précédente peut se récrire :

$$2 r^\circ_{\text{peroxyde}} = r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 2 r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

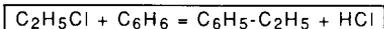
où les r° désignent les **vitesse initiales**, respectivement, de consommation du réactif ou de formation des produits.

II - REACTIONS DE CATALYSE HOMOGENE

La réaction se fait selon une **séquence fermée**. Considérons l'exemple de l'éthylation du benzène par le chlorure d'éthyle, catalysée par l'acide de Lewis AlCl_3 (réaction de Friedel et Crafts) :



La somme des 3 processus conduit à :



Le catalyseur AlCl_3 est régénéré dans la séquence fermée. Il n'apparaît pas - évidemment - dans l'équation stœchiométrique.

Comme précédemment, on a, quel que soit l'avancement (et tant qu'il n'y a pas de complication, bien entendu) :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}] = [\text{C}_6\text{H}_6] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5] = [\text{HCl}]$$

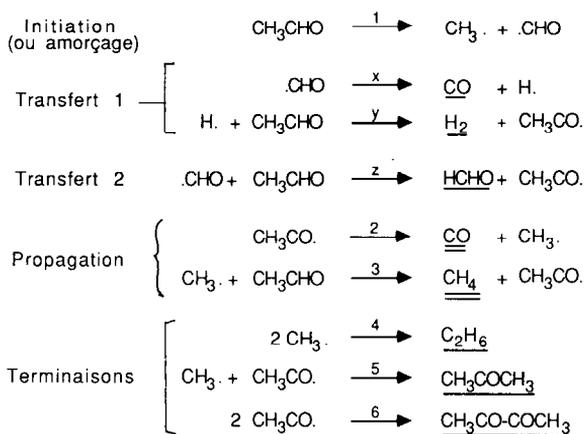
ou encore, à l'instant initial :

$$r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = r^\circ_{\text{C}_6\text{H}_6} = r^\circ_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5} = r^\circ_{\text{HCl}}$$

III - REACTIONS EN CHAINES

Le cœur de la réaction est constitué par une **séquence fermée** : la propagation.

Prenons l'exemple de la décomposition thermique de l'éthanal, en phase gazeuse, **à très faible avancement** ("instant initial"). C'est une réaction radicalaire en chaînes dont le mécanisme est le suivant :



Les radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ et $\text{CH}_3\cdot$ qui propagent la chaîne sont appelés radicaux porteurs de chaînes. L'amorçage fournit un radical $\text{CH}_3\cdot$ qui est directement injecté dans la propagation. En revanche l'autre radical, $\cdot\text{CHO}$ n'est pas porteur de chaînes. Il faut donc le transformer en un radical porteur de chaîne. C'est le rôle des **processus de transfert**. Il existe ici un premier transfert, composé des processus (x) et (y), qui transforme $\cdot\text{CHO}$ en $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$, et un deuxième transfert constitué de l'unique processus (z) qui assure cette même transformation. **Ces deux transferts fonctionnent en parallèle**, entre initiation et propagation.

On suppose que les terminaisons ne font intervenir que les radicaux porteurs de chaînes $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$, toujours en concentrations nettement plus importantes que celles des non-porteurs de chaînes $\cdot\text{CHO}$ et $\text{H}\cdot$.

1 - Nombre s d'équations stœchiométriques indépendantes

Le système comprend ici $c = 8$ constituants (1 réactif et 7 produits moléculaires ; les radicaux libres ne sont pas pris en compte).

S'il existe, parmi ces c constituants, c' **constituants indépendants**, le système chimique peut être représenté par : **$s = c - c'$ équations stœchiométriques indépendantes.**

c' est donné par le **critère de BRINKLEY** (1) (2) : c' est égal au rang

de la matrice des indices des éléments dans les formules des constituants. Ici cette matrice s'écrit :

	CH ₃ CHO	CO	H ₂	HCHO	CH ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCOCOCH ₃
C	2	1	0	1	1	2	3	4
H	4	0	2	2	4	6	6	6
O	1	1	0	1	0	0	1	2

le déterminant de cette matrice
3-3 vaut 2 donc est non nul.

Le rang de la matrice est égal à l'ordre du déterminant de taille maximale extrait de la matrice. Ici on a au moins un déterminant d'ordre 3 non nul donc : $c' = 3$ constituants indépendants*.

Ainsi on doit écrire : $s = 8 - 3 = 5$ équations stœchiométriques indépendantes pour représenter le système.

2 - Ecriture des équations stœchiométriques

Nous allons écrire des équations stœchiométriques **primaires**, c'est-à-dire des relations reliant le **réactif** et les **7 produits primaires** qui figurent dans ce mécanisme écrit à très faible avancement. Expérimentalement un produit **primaire** se caractérise par une **vitesse initiale de formation non nulle**. Lorsque le mécanisme se complique, à avancement plus important, les produits nouveaux qui apparaissent sont des **produits non-primaires** (secondaires, puis tertiaires, etc...) de **vitesse initiale de formation nulle**.

On distingue les équations stœchiométriques primaires **principales** et les équations stœchiométriques primaires **mineures****.

a - Les équations **principales** font intervenir les **produits principaux** c'est-à-dire les produits de propagation. Il en existe autant que de propagations, ici 1. On l'obtient en sommant les processus de propagation, pour chaque propagation. Ici, (2) + (3) conduit à :



b - Les équations **mineures** font intervenir les **produits mineurs**, c'est-à-dire les produits autres que principaux : ils apparaissent dans les **transferts** et les **terminaisons**.

Le nombre **maximal** d'équations mineures est égal au produit du nombre de transferts (ici 2) par le nombre de terminaisons (ici 3). Donc on a, dans ce cas, **au maximum 6 équations mineures**.

* Notons que, dans le cas général, $c' =$ nombre d'éléments qui interviennent dans les formules. Exception : cas d'une dimérisation, par exemple : $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ où $c' = 1$ alors qu'il y a 2 éléments.

** mineures et non pas secondaires, qui a un autre sens en cinétique.

On remarque qu'avec l'équation principale nous allons écrire 7 équations stœchiométriques. Or on a vu précédemment que $s = 5$ équations indépendantes. Ainsi, avant même d'avoir écrit les 6 équations mineures, on sait, à l'avance, que deux d'entre elles ne seront pas indépendantes des 4 autres ; ce que nous allons vérifier plus loin.

Pour écrire les équations mineures on essaie de passer de l'initiation aux terminaisons en empruntant les 6 "chemins" possibles :

- 3 chemins empruntent le transfert 1 et aboutissent, respectivement, à chacune des terminaisons,

- 3 chemins font de même en empruntant le transfert 2.

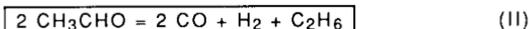
• **Transfert 1** [processus (x) + (y)]

La somme (1) + (x) + (y) fournit 1 radical CH_3 .

et 1 radical CH_3CO .

- si on veut aboutir à la terminaison (4) qui demande 2CH_3 . il est nécessaire de transformer CH_3CO . en CH_3 . . On est donc obligé d'emprunter le processus (2) d'où :

(1) + (x) + (y) + (2) + (4) qui conduit à la stœchiométrie mineure :



- si on veut aboutir à la terminaison (5) on a, plus simplement :

(1) + (x) + (y) + (5) qui donne l'équation mineure :



- enfin si on utilise la terminaison (6) on a :

(1) + (x) + (y) + (3) + (6) qui conduit à l'équation mineure :



Ce bilan en C, H, O peut se "simplifier", compte tenu de (I), en :



• **Transfert 2** [processus (z)]

Les raisonnements sont les mêmes :

- terminaison (4) :

(1) + (z) + (2) + (4) : \Rightarrow



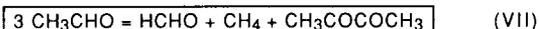
- terminaison (5) :

(1) + (z) + (5) : \Rightarrow



- terminaison (6) :

$$(1) + (z) + (3) + (6) : \Rightarrow$$



Chacune des 5 premières équations fait intervenir un **produit spécifique**, respectivement CH_4 , C_2H_6 , CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ et $(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCHO})$. Elles sont donc **indépendantes**. (VI) et (VII) sont donc des combinaisons linéaires des précédentes, comme on s'y attendait, à savoir :

$$(\text{VI}) = (\text{III}) + (\text{V}) - (\text{II})$$

$$\text{et } (\text{VII}) = (\text{IV}) + (\text{V}) + (\text{I}) - (\text{II})$$

Nous ne conserverons donc que les équations (I) à (V).

3 - Comment vérifier que des équations stœchiométriques sont indépendantes ?

Nous avons pu vérifier simplement, dans l'exemple choisi, que les 5 premières stœchiométries étaient indépendantes. Ce n'est pas toujours aussi immédiat et un critère mathématique est souvent nécessaire : le **critère de JOUGUET** [cf réf. (1) (2)]. Il précise que les s équations stœchiométriques sont indépendantes si le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques est égal à s .

Cette matrice s'écrit ici (en ne faisant figurer explicitement que les coefficients stœchiométriques non nuls) :

indice de constituant j	1	2	3	4	5	6	7	8	
constituant stœchiométrie	CH_4	CO	H_2	C_2H_6	HCHO	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	CH_3CHO	
(I)	1	1						- 1	1ère ligne éliminée
(II)		2	1	1				- 2	
(III)		1	1			1		- 2	3ème ligne éliminée
(IV)			1				1	- 2	4ème ligne éliminée
(V)		1		1	1			- 2	2ème ligne éliminée

Les 5 stœchiométries seront indépendantes si on trouve un déterminant d'ordre 5 non nul extrait de cette matrice.

Etant donné que la matrice contient beaucoup de zéros (matrice creuse), il existe une méthode très simple pour vérifier que le rang est bien 5.

On choisit une colonne qui ne contient que des 0 sauf sur 1 des lignes et on barre la colonne et la ligne correspondante (si elle n'existe pas on l'obtient par combinaison linéaire de différentes lignes).

par exemple : colonne 1
ligne I

On continue de proche en proche selon le même processus :

exemple	colonne 5	éliminées
	ligne V	
puis	colonne 6	éliminées
	ligne III	
puis	colonne 7	éliminées
	ligne IV	

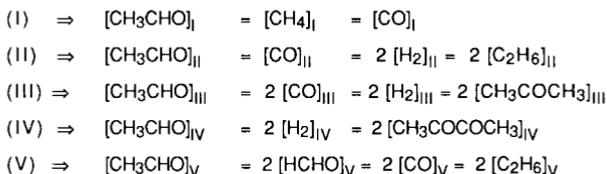
Il reste la ligne II. Compte tenu des colonnes éliminées, elle contient encore les éléments des colonnes 2, 3, 4 et 8. Ces éléments ne sont pas tous nuls*. C'est la preuve que le rang de la matrice est bien 5 et donc que les 5 stœchiométries écrites sont indépendantes.

4 - Utilité des équations stœchiométriques

Les 5 équations stœchiométriques n'ont pas la même importance. Il faut donc prendre soin **d'indicer de l'indice de stœchiométrie** les concentrations de réactif ou produit qui vont intervenir ci-dessous.

Nous appellerons [réactif] la concentration **disparue** de réactif
et [produit] la concentration **formée** de produit.

Les relations entre concentrations que l'on peut tirer des 5 stœchiométries s'écrivent donc :



* Ils auraient pu l'être, soit "par construction", soit parce qu'on aurait dû faire des combinaisons linéaires de lignes pour faire apparaître des colonnes entièrement composées de zéros sauf sur 1 ligne (nécessaire pour appliquer la méthode précédente).

De ces expressions on déduit les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \bullet [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{totale}} &= [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{I}} + [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{II}} + [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{III}} + [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{IV}} + [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{V}} \\ \text{disparue} &= [\text{CH}_4] + 2 [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{II}} + 2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{III}} + 2 [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]_{\text{IV}} + 2 [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{V}} \end{aligned}$$

CH_4 , CH_3COCH_3 et $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ n'apparaissent, respectivement, qu'en I, III et IV donc $[\text{CH}_4]_{\text{globale}} = [\text{CH}_4]_{\text{I}}$; même relation pour les 2 autres ; $[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{globale}} = [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{II}} + [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{V}}$ donc :

$$\boxed{[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{totale disparue}} = [\text{CH}_4] + 2 [\text{C}_2\text{H}_6] + 2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3] + 2 [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]} \quad (\text{A})$$

A l'instant initial on retrouve la même relation entre les vitesses initiales de consommation du réactif et d'apparition des produits, soit :

$$\boxed{r^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}} = r^\circ_{\text{CH}_4} + 2 r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2 r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + 2 r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCOCH}_3}} \quad (\text{A}')$$

$$\begin{aligned} \bullet [\text{H}_2]_{\text{globale}} &= [\text{H}_2]_{\text{I}} + [\text{H}_2]_{\text{III}} + [\text{H}_2]_{\text{IV}} \\ [\text{H}_2] &= [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{II}} + [\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3] \end{aligned}$$

↙ indice inutile ↘

de même :

$$[\text{HCHO}] = [\text{HCHO}]_{\text{V}} = [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{V}}$$

La somme des deux dernières relations conduit à :

$$\boxed{[\text{H}_2] + [\text{HCHO}] = [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]} \quad (\text{B})$$

ou encore, à l'instant initial :

$$\boxed{r^\circ_{\text{H}_2} + r^\circ_{\text{HCHO}} = r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} + r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCOCH}_3}} \quad (\text{B}')$$

$$\begin{aligned} \bullet [\text{CO}]_{\text{globale}} &= [\text{CO}]_{\text{I}} + [\text{CO}]_{\text{II}} + [\text{CO}]_{\text{III}} + [\text{CO}]_{\text{V}} \\ &= [\text{CH}_4] + 2 [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{II}} + [\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{V}} \\ &= [\text{CH}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + \underbrace{[\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{II}}}_{\text{cf relation } [\text{H}_2] \text{ vue plus haut}} \\ &= [\text{H}_2] - [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3] \end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{[\text{CO}] - [\text{CH}_4] = [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{H}_2] - [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]} \quad (\text{C})_1$$

qui peut se récrire encore, compte tenu de (B) :

$$\boxed{[\text{CO}] - [\text{CH}_4] = 2 [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COCH}_3] - [\text{HCHO}]} \quad (\text{C})_2$$

d'où, entre les r° :

$$\boxed{r^\circ_{\text{CO}} - r^\circ_{\text{CH}_4} = r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} + r^\circ_{\text{H}_2} - r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCOCH}_3}} \quad (\text{C}')$$

Les 3 couples de relations précédentes appellent les commentaires suivants :

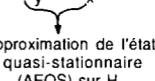
- Les relations (A'), (B') et (C') permettent de relier entre elles les vitesses initiales de consommation du réactif et de formation des divers produits. Elles **devront être vérifiées** une fois fait le calcul de ces r° .

- La relation (A') montre que la **vitesse initiale de disparition du réactif n'est pas égale à la vitesse initiale de formation du produit principal CH_4** , comme on aurait pu s'y attendre a priori en ne considérant que la stœchiométrie principale (I). Une certaine quantité de CH_3CHO sert à former les produits mineurs : HCHO , H_2 , C_2H_6 , CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ et CO [provenant du processus (x)], selon les équations (II) à (V).

- La relation (B') entre les vitesses initiales de formation des 5 produits mineurs a un sens physique intéressant.

En effet :

$$r^\circ_{\text{H}_2} = r_y = r_x \quad \text{et} \quad r^\circ_{\text{HCHO}} = r_z$$



Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) sur H.

Or : $r_x + r_z = r_1$ (AEQS sur $\cdot\text{CHO}$)

Donc :

$$r^\circ_{\text{H}_2} + r^\circ_{\text{HCHO}} = r_1 \quad \text{vitesse d'amorçage}$$

$$r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} + r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + r^\circ_{\text{CH}_3\text{COCOCH}_3} = \text{vitesse globale de terminaison des radicaux}$$

La relation (B') traduit donc l'égalité :

$$\text{vitesse d'amorçage} = \text{vitesse de terminaison}$$

c'est-à-dire l'**AEQS globale, sur l'ensemble des radicaux**. La vitesse d'injection des radicaux dans le milieu par l'amorçage est égale à leur vitesse de disparition par les terminaisons. Les autres processus (transferts et propagations) ne font que transformer un radical en un autre, sans changer le nombre total de radicaux dans le milieu.

Compte tenu de ce qui précède, notons que (A') peut se récrire, simplement :

$$r^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}} = r^\circ_{\text{CH}_4} + 2r_1 \quad (\text{A}'')$$

- La relation (C') montre qu'il n'y a pas non plus égalité entre les vitesses initiales de formation des deux produits principaux CO et CH₄ car CO est également produit mineur dans le processus (x).

5 - Influence de la longueur de chaîne sur l'importance relative des stœchiométries

Supposer les chaînes longues signifie que les vitesses des processus de propagation r_2 et r_3 sont beaucoup plus grandes que les vitesses des autres processus (amorçage, transferts, terminaisons). Physiquement ceci signifie que la propagation "tourne" un grand nombre de fois pour 1 initiation ou 1 terminaison.

Pédagogiquement il est intéressant de proposer aux élèves deux exemples numériques très simples, l'un correspondant au cas des chaînes longues, l'autre au cas des chaînes courtes.

a - Exemple de chaîne longue

Supposons que l'on impose, a priori, entre certains produits les proportions suivantes :

$$\frac{[\text{CH}_4]}{1000} = \frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{20} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{15} = \frac{[\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]}{10} = \frac{[\text{HCHO}]}{3}$$

On a un gros excès du produit principal CH₄ par rapport aux autres produits, donc les chaînes sont bien longues.

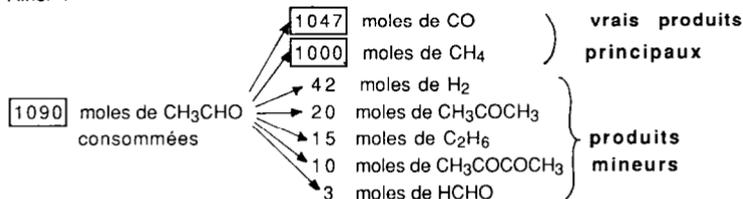
Supposons que l'on obtienne :

1000 moles de CH ₄	}	d'après la relation (B) :
20 moles de CH ₃ COCH ₃		
15 moles de C ₂ H ₆		
10 moles de CH ₃ COCOCH ₃		
3 moles de HCHO		
		d'après les relations (C ₁ ou C ₂) :
		(H ₂) = 42 moles
		(CO) = 1047 moles

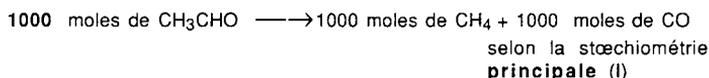
Combien de moles de CH₃CHO ont-elles été consommées pour former les produits précédents ? :

• 1000	dans (I)	}	soit 1090 moles de CH ₃ CHO consommées
• 2x15 = 30	dans (II) + (V)		
• 2x20 = 40	dans (III)		
• 2x10 = 20	dans (IV)		

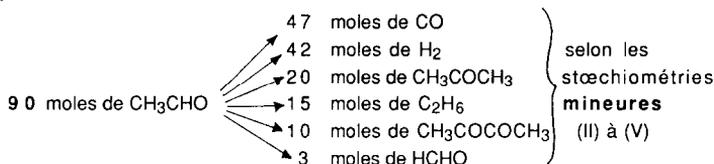
Ainsi :



Dans cet exemple simple, on voit que :



et



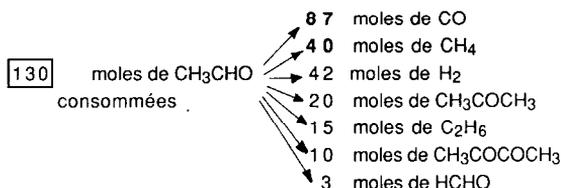
Dans ce cas, prendre comme vitesse de réaction (qui est celle de disparition du réactif) la vitesse de formation de CO revient à faire une erreur de 4,3 % et prendre celle de formation de CH_4 : 9 %. Il existe également un écart de 4,7 % entre les produits principaux. Plus les chaînes sont longues, plus ces écarts sont faibles.

b - Exemple de chaîne courte

Supposons cette fois que l'écart entre CH_4 et les autres produits soit beaucoup plus faible :

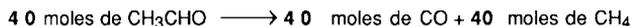
$$\frac{[\text{CH}_4]}{40} = \frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{20} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{15} = \frac{[\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]}{10} = \frac{[\text{HCHO}]}{3}$$

Des considérations analogues permettent d'écrire :

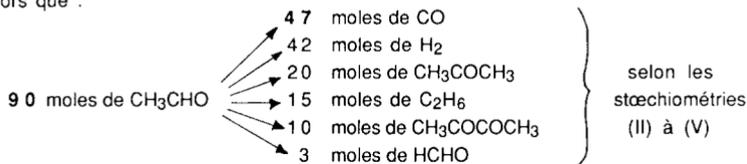


On voit qu'il n'y a plus, cette fois, de véritables produits principaux et mineurs. **Les quantités de CO et CH_4 formées sont très différentes** (simple ou double) et si l'on prenait la vitesse initiale de formation de CO comme vitesse de réaction on ferait une erreur par défaut d'environ 33 %. Avec $r_{\text{CH}_4}^0$ elle serait de 70 %.

La stœchiométrie (I) n'est plus prépondérante :



alors que :



Il se forme ici plus de CO ("ex-mineur") par le processus (x) que par le processus de propagation (2).

6 - Théorie des invariants

En réacteur fermé, un **invariant** est une combinaison linéaire des nombres de moles n_j des divers constituants du système (j variant de 1 à c), telle que :

$$\sum_{j=1}^c \gamma_j n_j = \text{constante}$$

quel que soit l'avancement de la réaction. Cette relation doit être vérifiée également à avancement nul, soit :

$$\underbrace{\sum_{j=1}^c \gamma_j n_j}_{\text{I quelconque}} = \underbrace{\sum_{j=1}^c \gamma_j n_{j0}}_{t=0} \quad n_{j0} = \text{nombre de moles initiales du constituant } j$$

On trouvera un exemple de détermination d'invariants dans le cas d'un réacteur ouvert, fonctionnant en régime permanent, dans la référence (2).

On peut montrer que les coefficients γ_j sont les solutions du système :

$$\sum_{j=1}^c v_{ij} \gamma_j = 0$$

où j est l'indice de constituant (j de 1 à c)
 i est l'indice de stœchiométrie (i de 1 à s)
 et v_{ij} est le coefficient stœchiométrique du constituant j dans la stœchiométrie i

On a donc affaire à un système de s équations à c inconnues (les γ_j). Il existe donc une **indétermination d'ordre $c-s = 8-5 = 3$** . On peut choisir arbitrairement $c-s = 3$ coefficients γ_j . Il y a donc $(c-s)$ ensembles de coefficients γ_j qui vérifient le système d'équations, d'où **($c-s$) = 3 invariants**.

Les v_{ij} figurent dans le tableau vu précédemment (§ 3) ; on peut ainsi écrire le système des 5 équations à 8 inconnues :

$$(I) \quad \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_8 = 0$$

$$(II) \quad 2\gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 - 2\gamma_8 = 0$$

$$(III) \quad \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_6 - 2\gamma_8 = 0$$

$$(IV) \quad \gamma_3 + \gamma_7 - 2\gamma_8 = 0$$

$$(V) \quad \gamma_2 + \gamma_4 + \gamma_5 - 2\gamma_8 = 0$$

On choisit 3 γ_j arbitrairement. Le choix est large mais tout n'est évidemment pas possible, compte tenu des 5 relations précédentes (on ne peut pas, par exemple, choisir à la fois γ_1 , γ_2 et γ_8 , à cause de (I), etc...).

Choisissons γ_2 , γ_3 et γ_8 et exprimons les autres γ_j en fonction de ces 3 γ :

$$\gamma_1 = \gamma_8 - \gamma_2$$

$$\gamma_7 = 2\gamma_8 - \gamma_3$$

$$\gamma_4 = 2\gamma_8 - 2\gamma_2 - \gamma_3$$

$$\gamma_6 = 2\gamma_8 - \gamma_2 - \gamma_3$$

$$\gamma_5 = \gamma_2 + \gamma_3$$

On exprime ensuite les 8 γ_j en fonction des 3 γ choisis :

	γ_8	γ_2	γ_3	γ_1	γ_4	γ_5	γ_6	γ_7
γ_8	1	0	0	1	2	0	2	2
γ_2	0	1	0	-1	-2	1	-1	0
γ_3	0	0	1	0	-1	1	-1	-1

Pour avoir les 3 invariants il suffit de "lire" les 3 lignes précédentes :

$$n_8 + n_1 + 2n_4 + 2n_6 + 2n_7 = \text{constante} = (n_8)_0 \text{ nombre de moles de réactif à } t = 0 \text{ (les autres } n_{j0} \text{ sont nuls)}$$

$$\left. \begin{aligned} n_2 - n_1 - 2n_4 + n_5 - n_6 &= \text{constante} = 0 \\ n_3 - n_4 + n_5 - n_6 - n_7 &= \text{constante} = 0 \end{aligned} \right\} \text{ car aucun produit à } t = 0$$

Si le réacteur fermé est à **volume constant**, ces relations entre nombre de moles se retrouvent entre les concentrations instantanées :

1er invariant :



soit :

$$[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - [\text{CH}_3\text{CHO}] =$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{disparue}} = [\text{CH}_4] + 2 [\text{C}_2\text{H}_6] + 2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3] + 2 [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]$$

On retrouve la relation (A) obtenue précédemment directement à partir des 5 stœchiométries.

2ème invariant :

$$[\text{CO}] - [\text{CH}_4] = 2 [\text{C}_2\text{H}_6] - [\text{HCHO}] + [\text{CH}_3\text{COCH}_3]$$

On retrouve la relation (C)₂.

3ème invariant :

$$[\text{H}_2] + [\text{HCHO}] = [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{COCOCH}_3]$$

On retrouve la relation (B).

Ces trois invariants* doivent être vérifiés **quel que soit l'avancement, tant que les constituants du système sont bien les 8 constituants envisagés depuis le début**. Bien entendu, ceci ne sera vrai qu'à très faible avancement. Au-delà, d'autres produits apparaîtront dont il faudra tenir compte en reprenant le raisonnement fait depuis le début, ce qui conduira à d'autres invariants.

Pour terminer on peut comparer la théorie des invariants **aux bilans classiques en éléments**.

Nous avons trois éléments, C, H, O donc 3 relations de conservation, à **condition de savoir doser la consommation du réactif** (ce qui n'est pas facile, en particulier à faible avancement). Il y a ici 3 invariants et le premier fait explicitement apparaître, également, la concentration de réactif disparue.

Si on ne sait pas doser convenablement le réactif, il n'y a plus que 2 relations de conservation : celles des rapports $\frac{C}{H}$ et $\frac{C}{O}$ (ou $\frac{O}{H}$). De la même façon on ne pourrait écrire d'invariants qu'entre les produits donc : $c^* = 7$ produits et $7-5 = 2$ invariants, ne faisant plus intervenir le réactif.

Dans l'exemple étudié, la théorie des invariants n'apporte pas plus de renseignements sur la cohérence des mesures expérimentales que les bilans classiques en éléments.

Il n'en est pas toujours ainsi et on peut montrer que **la théorie des invariants apporte, de toute façon, le nombre maximum d'informations sur la cohérence des mesures**.

Ainsi dans la décomposition thermique de l'isopentane (2Me butane) à très faible avancement, on trouve que $c = 9$ constituants, $c^* = 2$ constituants indépendants donc $s = 7$ équations stœchiométriques indépendantes.

On peut écrire ces équations, a priori, de façon systématique, **sans que le mécanisme soit connu** (bilans en C et H entre le réactif et les divers produits mesurés). On vérifie qu'elles sont bien indépendantes (critère de

* Si on avait choisi d'autres γ_j arbitraires, on aurait trouvé 3 autres invariants mais qui ne seraient que des combinaisons linéaires des 3 proposés, ce qui ne change rien quant à leur utilisation.

Jouguet) et grâce aux résultats expérimentaux sur le pourcentage des 8 produits, on peut montrer que 2 des stœchiométries ont une importance nulle. Il ne reste donc que : $s' = 5$ stœchiométries ayant un sens physique. Mais le réactif n'a pas été dosé exactement donc on ne raisonne que sur $c'' = 8$ constituants, au lieu de 9.

On peut ainsi déterminer les expressions de $8-5 = 3$ invariants, **exclusivement entre les produits.**

Dans ce cas un bilan en C et H ne peut se faire que sur le rapport $\frac{C}{H}$ d'où **1 seule relation.**

La théorie des invariants apporte, dans cet exemple, 2 relations de plus. La cohérence interne des mesures expérimentales sera ainsi beaucoup mieux testée et on pourra détecter, par exemple, des erreurs de mesures systématiques qui auraient échappé au contrôle utilisant le rapport $\frac{C}{H}$.

7 - Mécanisme simplifié susceptible d'être présenté aux élèves

Le transfert 2 est pratiquement négligeable devant le transfert 1 ; il en est de même pour les processus de terminaison (5) et (6) devant (4).

Le mécanisme sur lequel on peut faire travailler les élèves se réduit donc à (1), (x), (y), (2), (3) et (4).

On a alors : $c = 5$ constituants, $c' = 3$ constituants indépendants, donc $s = 5-3 = 2$ équations stœchiométriques indépendantes.

La systématique permet facilement d'écrire l'équation (I) principale et l'équation (II) mineure.

De (I) et (II) on tire les relations :

$$\begin{aligned} r^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}} &= r^\circ_{\text{CH}_4} + 2r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} && \text{c'est bien (A') simplifiée} \\ r^\circ_{\text{H}_2} &= r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} && \text{c'est bien (B') simplifiée} \\ r^\circ_{\text{CO}} - r^\circ_{\text{CH}_4} &= 2r^\circ_{\text{H}_2} = 2r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} && \text{c'est bien (C') simplifiée} \end{aligned}$$

Si on calcule les expressions des différentes vitesses initiales, en appliquant l'AEQS aux atomes et radicaux libres, on obtient, sans difficulté :

$$r^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{3/2} + 2k_1 (\text{CH}_3\text{CHO})_0$$

$$r^\circ_{\text{CH}_4} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{3/2}$$

$$r^\circ_{\text{CO}} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{3/2} + 2k_1 (\text{CH}_3\text{CHO})_0$$

$$r^\circ_{\text{H}_2} = k_1 (\text{CH}_3\text{CHO})_0$$

$$r^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_1 (\text{CH}_3\text{CHO})_0$$

On voit que ces expressions vérifient bien les 3 relations (A'), (B') et (C') simplifiées vues précédemment.

Dans ce mécanisme simple, on remarque que **la vitesse de disparition du réactif** $r^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ qui est, en réalité **la véritable vitesse initiale de la réaction**, est égale à la vitesse initiale de formation de CO. Il fait savoir que **c'est un pur hasard** et que, dans le cas général, même pour des mécanismes simples, la vitesse de la réaction n'est représentée exactement par aucune des vitesses de formation des produits principaux (de propagation).

IV - CONCLUSION

Malgré l'intérêt de l'analyse stœchiométrique "mathématique" (critères de BRINKLEY et de JOUGUET et théorie des invariants) il nous semble superflu de la présenter à des élèves de Classes Préparatoires. En revanche l'écriture des stœchiométries et leur utilisation, dans des cas simples, nous paraît très intéressante sur le plan pédagogique. L'expérience montre, en effet, que les élèves ont beaucoup de difficultés à **bien comprendre** ce qu'est une équation stœchiométrique et sa **signification physique** [cf les deux exemples numériques du § III-5]. Cette approche permet également de montrer l'origine de la différence entre les r° calculées à partir du réactif ou à partir des produits de propagation.

Bibliographie

- (1) G.M. COME - "Comprehensive Chemical Kinetics" (C.H. Bamford et C.F. Tipper Ed.) Vol 24, Chap. 3 - Elsevier (1983).
- (2) P. AZAY et G.M. COME - "Analyse stœchiométrique d'une réaction complexe". L'Actualité chimique - Septembre 1983 - p 33-37.