Équilibre rapide ou état stationnaire ?

par M. DELUZARCHE
67000 Strasbourg

INTRODUCTION

La cinétique chimique conduit généralement à la résolution d'un système d'équations différentielles. Même dans les cas relativement simples où ce système peut être résolu analytiquement, il est souvent avantageux de proposer des simplifications s'appuyant sur des faits expérimentaux.

Les deux simplifications les plus utilisées sont l'approximation de l'état quasistationnaire (AEQS) et celle de l'existence d'un équilibre rapide (AER).

Malheureusement ces simplifications, parfois abusivement mélangées, peuvent conduire, si l'on n'y prend pas garde, à des généralisations incorrectes. Il serait d'ailleurs intéressant, bien qu'assez stérile quant aux résultats, de faire une bibliographie sur les abus du «principe» d'état stationnaire.

Ces remarques étant faites, on voit combien il serait utile d'avoir une méthode de résolution des équations différentielles en cinétique chimique. Malheureusement, les systèmes chimiques conduisent souvent à des systèmes d'équations non linéaires dont on n'est pas en mesure de donner une solution générale. Pour confronter le modèle cinétique et les résultats expérimentaux on est donc contraint, soit de résoudre numériquement le système différentiel par différentes méthodes (processus de Markov, méthode de Monte-Carlo par exemple), soit de rajouter des réactifs en excès de façon à n'avoir que des réactions d'ordre 1 apparent ; les équations différentielles deviennent alors linéaires et l'on dispose de méthodes générales de résolution. Une méthode intéressante est d'utiliser la transformée de Laplace (tous les renseignements concernant la transformée de Laplace sont donnés en annexe). Le développement de l'informatique permet, en effet, la réalisation de systèmes experts utilisant le calcul formel [1], [2]. Or la

transformée de Laplace se prête à ce genre de réalisation et offre, par là même, un outil puissant pour la modélisation de réactions.

MISE EN FORME DU PROBLÈME

Ainsi qu'il a été indiqué précédemment, le but de cet article est de comparer les résultats fournis par l'AEQS, par l'AER et les résultats exacts. Les schémas cinétiques étudiés devront donc comporter uniquement des réactions d'ordre 1, au moins 1 équilibre et au moins 3 réactifs. Afin de ne pas compliquer inutiliement les calculs seuls seront retenus ici les deux schémas les plus simples :

schéma (1) $R \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} A \xrightarrow{k_3} B$

schéma (2) $R \xrightarrow{k_1} B \qquad B \underset{k_2}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} A$

Notons que le schéma (1) est celui qui est utilisé dans le modèle du complexe activé ; on peut également en trouver un exemple dans «l'horloge» à formaldéhyde [3], [4].

Dans tous les cas les conditions initiales seront les suivantes :

$$[R]_{t=0} = R_0 \qquad [A]_{t=0} = [B]_{t=0} = 0$$

Schéma (1)

$$R \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} A \xrightarrow{k_3} B$$

a) AER

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 \,.\, [A] \qquad \frac{[A]}{[R]} = K\frac{k_1}{k_2} \qquad R_0 = [A] + [B] + [R]$$

Si l'on veut que l'équilibre soit effectivement très rapide devant la deuxième réaction, la condition k_1 et $k_2 >> k_3$ doit évidemment être réalisée :

$$\Rightarrow [A] = \frac{K}{1+K}(R_0 - [B]) \quad \Rightarrow \quad \frac{d[B]}{dt} + \frac{k_3.K}{1+K}[B] = \frac{k_3.K}{1+K}R_0$$

D'où l'on tire :

$$[B] = R_0 \left(1 - e^{-\frac{k_3.K}{1+K} t} \right)$$

$$[A] = \frac{K}{1+K} R_0 \, e^{-\frac{k_3.K}{1+K} t}$$

$$[R] = \frac{R_0}{1+K} e^{-\frac{k_3.K}{1+K} t}$$

Remarquons tout de suite que la condition initiale [A] = 0 n'est pas vérifiée. Cette donnée est évidemment incompatible avec notre modèle, l'équilibre devant toujours être atteint ! Ce modèle ne peut donc pas être appliqué au tout début de la réaction. Nous reviendrons sur ce point avec l'étude des solutions exactes.

Il est intéressant de noter les deux solutions extrêmes :

- $K << 1$ et donc $k_1 << k_2$ c'est-à-dire $k_2 >> k_1 << k_3$

$$[B] \approx R_0 \left(1 - e^{-\frac{k_1.k_3}{k_2} t} \right)$$

$$[A] \approx \frac{k_1}{k_2} R_0 \, e^{-\frac{k_1.k_3}{k_2} t}$$

$$[R] = R_o \, e^{-\frac{k_1.k_3}{k_2} t}$$

- $K >> 1$ et donc $k_2 << k_1$ c'est-à-dire $k_1 >> k_2 << k_3$

$$[B] \approx R_0 \, (1 - e^{-k_3.t})$$

$$[A] \approx R_0 \, e^{-k_3.t}$$

$$[R] = \frac{k_2}{k_1} R_0 \, e^{-k_3.t}$$

Dans ce dernier cas les constantes de vitesse de l'équilibre n'interviennent plus dans la variation des concentrations en fonction du temps.

Il faut être conscient qu'il y a danger à manipuler inconsidérément les équations différentielles dans le cadre d'une approximation. Reprenons le cas général de l'AER :

[A] = K.[R], mais il est incorrect d'écrire que $\frac{d[A]}{dt} = K\frac{d[R]}{dt}$ dès qu'intervient une réaction donnant ou consommant un des réactif participant à l'équilibre. En fait l'équilibre n'est jamais atteint puisqu'on consomme (dans notre schéma) un de ses réactifs ; écrire la relation ci-dessus reviendrait à négliger la vitesse de la réaction de disparition c'est-à-dire à écrire :

$$[A] = K\,.\,[R]$$
$$\frac{d|A|}{dt} = K\,.\,\frac{d[R]}{dt} \qquad \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[R]}{dt} = 0$$

b) AEQS

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = k_1.[R] - k_3.[A] - k_2.[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3.[A] \qquad R_0 = [R] + [A] + [B]$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2.[A] - k_1.[R]$$

A doit être une entité qui ne doit pas s'accumuler. On doit donc vérifier pour que cette approximation soit valable : $k_1 << k_2 + k_3$.

Dans ces conditions : $k_1.[R] = [A].\left(k_1 + k_3\right)$ et donc $[A] = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}(R_0 - [B])$.

On obtient alors l'équation différentielle :

$$\frac{d[B]}{dt} + \frac{k_1.k_3}{k_1 + k_2 + k_3}[B] = \frac{k_1.k_3}{k_1 + k_2 + k_3}R_0$$

dont la résolution conduit aux solutions suivantes :

$$[B] = R_0\left(1 - e^{-\frac{k_1.k_3}{k_1 + k_2 + k_3}t}\right)$$

$$[A] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} R_0 \, e^{-\frac{k_1.k_3}{k_1 + k_2 + k_3} t}$$

$$[R] = R_o \, e^{-\frac{k_1.k_3}{k_1 + k_2 + k_3} t}$$

Remarquons cette fois-ci que si $k_2 >> k_3$ on retrouve les mêmes expressions que celles obtenues dans l'AER pour $K << 1$. C'est le seul cas où l'on puisse écrire simultanément l'AER et l'AEQS. Enfin il est à noter que là aussi si $t = 0$ alors $[A] \neq 0$. L'AEQS n'est pas valable aux environs de $t = 0$!

c) Transformée de Laplace

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1.[R] - k_3.[A] - k_2.[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3.[A] \qquad R_0 = [R] + [A] + [B]$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2.[A] - k_1.[R]$$

Notons par a, b et r les transformées de Laplace de [A], [B] et [R] respectivement. Le système d'équations différentielles ci-dessus se transforme en un système d'équations algébriques :

$$p.r - R_0 = k_2.a - k_1.r$$

$$p.a = k_1.r - \left(k_2 + k_3\right).a$$

$$p.b = k_3.a$$

La résolution de ce système conduit aux expressions suivantes :

$$r = \frac{\left(p + k_2 + k_3\right) R_0}{p^2 + p\left(k_1 + k_2 + k_3\right) + k_1.k_3}$$

$$a = \frac{k_1.R_0}{p^2 + p\left(k_1 + k_2 + k_3\right) + k_1.k_3}$$

$$b = \frac{k_1.k_3.R_0}{p^2 + p\left(k_1 + k_2 + k_3\right) + k_1.k_3}$$

Appelons p_1 et p_2 les racines de $p^2 + p\left(k_1 + k_2 + k_3\right) + k_1.k_3 = 0$. $\Delta = \left(k_1 + k_2 + k_3\right)^2 - 4.k_1.k_3$ et donc :

$$p_1 = \frac{-\left(k_1 + k_2 + k_3\right) + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$p_2 = \frac{-\left(k_1 + k_2 + k_3\right) - \sqrt{\Delta}}{2}$$

Remarquons que les deux racines sont négatives et que $|p_1| < |p_2|$

$$\Rightarrow \quad a = \frac{k_1.R_0}{p_1 - p_2}\left(\frac{1}{p - p_1} - \frac{1}{p - p_2}\right)$$

$$b = k_1.k_3.R_0 \cdot \left\{\frac{1}{p + k_1}\ \frac{1}{p} + \frac{1}{p_1 \cdot \left(p_1 - p_2\right)}\ \frac{1}{p - p_1} - \frac{1}{p_2 \cdot \left(p_1 - p_2\right)}\ \frac{1}{p - p_2}\right\}$$

avec $p_1.p_2 = k_1.k_3$

$$r = \frac{R_0}{p_1 - p_2}\left\{\frac{p_1 + k_2 + k_3}{p - p_1} - \frac{p_2 + k_2 + k_3}{p - p_2}\right\}$$

On applique alors la transformée de Laplace inverse et on aboutit aux résultats suivants :

$$[A] = \frac{k_1 - R_0}{p_1 - p_2}\left(e^{p_1.t} - e^{p_2.t}\right)$$

$$[B] = k_1.k_3.R_0 \cdot \left\{\frac{1}{k_1.k_3} + \frac{e^{p_1.t}}{p_1 \cdot (p_1 - p_2)} - \frac{e^{p_2.t}}{p_2 \cdot (p_1 - p_2)}\right\}$$

$$[R] = \frac{R_0}{p_1 - p_2}\left\{\left(p_1 + k_2 + k_3\right) \cdot e^{p_1.t} - \left(p_2 + k_2 + k_3\right) \cdot e^{p_2.t}\right\}$$

La première chose à noter est l'apparition d'un terme en $\exp(p_2.t)$; or $|p_2|$ étant supérieur à $|p_1|$ ce terme diminue rapidement et devient

négligeable au bout d'un temps suffisamment long. C'est ce que l'on fait dans l'AER et l'AEQS. Nous avons donc cette fois-ci moyen d'avoir accès au comportement du système au début de la réaction. Si on suppose maintenant être assez éloigné de l'origine pour pouvoir négliger $\exp(p_2.t)$, montrons que l'on peut retrouver les résultats précédents dans le cadre de leurs approximations.

AER :

$$k_3 \to 0 \quad \Rightarrow \quad p_1 - p_2 \to k_1 + k_2$$

$$p_1 \to 0$$

Plus exactement : $p_1 \approx -\dfrac{k_1.k_3}{k_1 + k_2} = -\dfrac{k_3.K}{1 + K}$

et par conséquent : $[A] \to \dfrac{K.R_0}{1 + K} \exp\left(-\dfrac{k_3.K.t}{1 + K}\right)$

$$[B] \to R_0 . \left(1 - \exp\left(-\frac{k_3.K.t}{1 + K}\right)\right)$$

$$[C] \to \frac{R_0}{1 + K} \exp\left(-\frac{k_3.K.t}{1 + K}\right)$$

Ce sont bien là les résultats obtenus précédemment.

Il est intéressant d'avoir une idée du temps au bout duquel l'exponentielle en $p_2.t$ devient négligeable. Pour cela il suffit de calculer p_2 si k_3 tend vers zéro ; on trouve facilement que p_2 est équivalent à $-\left(k_1 + k_2\right)$. Pour l'AER on peut donc négliger $e^{p_2.t}$ si t est nettement supérieur à $t = 1/\left(k_1 + k_2\right)$.

AEQS : on néglige toujours le terme en $e^{p_2.t}$ et on fait tendre k_1 vers 0.

$$p_1 - p_2 \to k_2 + k_3$$

$$p_1 \to -\frac{k_1.k_3}{k_2 + k_3}$$

$$p_2 \to -\left(k_2 + k_3\right)$$

En reportant dans les expressions des concentrations en fonction du temps :

$$[A] \to \frac{k_1.R_0}{k_2 + k_3} e^{-\frac{k_1.k_3}{k_2 + k_3}.t}$$

$$[B] \to R_0 \left(1 - e^{-\frac{k_1.k_3}{k_2 + k_3}.t} \right)$$

$$[R] \to R_0 \, e^{-\frac{k_1.k_3}{k_2 + k_3}.t}$$

Encore une fois, ce sont bien les résultats obtenus précédemment ; seulement le terme $e^{p_2 \cdot t}$ est négligeable si t est nettement supérieur à $1 / \left(k_2 + k_3 \right)$.

Étudions également la dérivée de [A] par rapport au temps.

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1.[R] - \left(k_2 + k_3 \right)[A]$$

$$= \frac{k_1.R_0}{p_1 - p_2} \left\{ \left(p_1 + k_2 + k_3 \right) e^{-p_1 \cdot t} - \left(p_2 + k_2 + k_3 \right) e^{p_2 \cdot t} - \frac{k_1.R_0 \cdot \left(k_1 + k_2 \right)}{p_1 - p_2} \left(e^{p_1 \cdot t} - e^{p_2 \cdot t} \right) \right\}$$

Développer cette expression n'apporterait rien, mais il est en revanche important de noter que le terme en $e^{p_1 \cdot t}$ ne s'élimine pas. Autrement dit, même après un temps relativement long, la relation d[A]/dt = 0 n'est pas très bien vérifiée. Mais bien sûr le fait que dans l'AEQS k_1 tende vers 0 fait que d[A]/dt est toujours petit.

Schéma (2)

(1) $R \xrightarrow{k_1} B$

(2) $B \xrightarrow{k_2} A$

(3) $A \xrightarrow{k_3} B$

Les principes de calcul étant les mêmes que précédemment, nous nous bornerons à énoncer les résultats.

a) AEQS

Appliquons le à l'espèce B. Pour que ceci soit valable remarquons dès à présent que celle-ci doit être stable, c'est-à-dire que k_2 doit être grand devant k_1 et k_3 :

$$k_2 >> k_1 \text{ et } k_3$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_1[R]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2[B] - k_3[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[A] - k_2[B] + k_1[R] = 0$$

La résolution de ce système conduit aux expressions suivantes :

$$[R] = R_0.e^{-k_1.t}$$

$$[A] = R_0\,(1 - e^{-k_1 t})$$

$$[B] = \frac{R_0}{k_2}\left(k_3 - (k_3 - k_1)\, e^{-k_1 t}\right)$$

b) AER

Pour que cette hypothèse soit valable, on doit bien sûr avoir k_2 et k_3 très supérieurs à k_1.

$$k_1 << k_2 \text{ et } k_3$$

Si ceci est réalisé on peut écrire :

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_2}{k_3} = K \qquad \frac{d[R]}{dt} = -k_1.[R] \qquad R_0 = [R] + [A] + [B]$$

Ceci conduit aux expressions suivantes pour [R], [A] et [B] :

$$[R] = R_0 e^{-k_1.t}$$

$$[A] = \frac{K.R_0}{1 + K}\,(1 - e^{-k_1 t})$$

$$[B] = \frac{R_0}{1 + K}\,(1 - e^{-k_1 t})$$

si K << 1 alors : $[A] = K.R_0\,(1 - e^{-k_1 t})$

$$[B] = R_0\,(1 - e^{-k_1 t})$$

si K >> 1 alors : $[A] = R_0\,(1 - e^{-k_1 t})$

$$[B] = \frac{R_0}{K}\,(1 - e^{-k_1 t})$$

Notons que si $k_2 >> k_3 >> k_1$, les résultats fournis par les deux modèles coïncident.

c) La transformée de Laplace

Nous disposons du système différentiel suivant :

$$\text{(i)} \quad \frac{d[R]}{dt} = -k_1.[R]$$

$$\text{(ii)} \quad \frac{d[B]}{dt} = -k_2.[B] + k_3.[A] + k_1.[R]$$

$$\text{(iii)} \quad \frac{d[A]}{dt} = +k_2.[B] - k_3.[A]$$

On a déjà obtenu : $[R] = R_0\, e^{-k_1 t}$

Le système d'équations différentielles se réduit donc à :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2.[B] - k_3.[A] = k_1.R_0.e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[A]}{dt} + k_3.[A] - k_2.[B] = 0$$

On obtient cette fois-ci :

$$[A] = \frac{k_2.R_0}{k_2 + k_3} - \frac{k_2.R_0}{k_2 + k_3 - k_1}\, e^{-k_1 t} + \frac{k_1.k_2.R_0}{\left(k_2 + k_3\right)\left(k_2 + k_3 - k_1\right)}\, e^{-\left(k_2 + k_3\right)t}$$

$$[B] = \frac{k_3.R_0}{k_2 + k_3} + \frac{(k_1 - k_3.)\ R_0}{k_2 + k_3 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1.k_2.R_0}{\left(k_2 + k_3\right)\left(k_2 + k_3 - k_1\right)} e^{-\left(k_2 + k_3\right)t}$$

Comme précédemment l'étude des cas limites permet de retrouver les expressions obtenues pour les deux types d'approximations.

CONCLUSION

Nous avons essayé de montrer sur ces deux exemples la complémentarité de deux méthodes de résolutions habituellement utilisées en cinétique chimique. Ces deux méthodes correspondent à des approximations différentes et ne peuvent donc pas être mélangées (sauf cas particulier et encore avec précautions !) ni être utilisées abusivement. Elles correspondent toutes deux à des domaines d'applications concernant des situations bien particulières et ne peuvent jamais être appliquées pour t «trop petit».

Toutes les réactions chimiques, loin de là, ne sont pas susceptibles de rentrer dans le champ d'application de ces approximations. A cet égard les sujets d'examen ou de concours présentent une image fausse du problème : l'obtention d'une solution générale «à la main» en temps forcément limite ne permet pas, en effet, d'avoir recours à d'autres hypothèses de départ que celles menant soit à l'AEQS, soit à l'AER. Enfin il faut noter qu'il peut être souvent utile de déterminer le comportement du système en début de réaction.

Le développement des logiciels de calcul formel [5], [6] permet d'espérer, dans un proche avenir, de disposer d'outils autorisant l'obtention automatique des solutions recherchées, tout du moins dans le cas où les solutions analytiques existent.

Je tiens à remercier ici, Monsieur le Professeur BEN-AÏM, d'avoir bien voulu relire la première épreuve de ce texte et pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer à cette occasion.

Annexe
Transformée de Laplace [7], [8]

On appelle transformée de Laplace de la fonction f(t), $\mathcal{L}\{f(t)\}$ la fonction F(p) telle que :

$$F(p) = \int_0^{\infty} e^{-p.t} f(t)\, dt$$

Son intérêt est tout d'abord d'être une transformation linéaire.

Deuxième intérêt, la transformée de Laplace de f'(t) se calcule facilement :

$$\mathcal{L}\{f'(t)\} = p.F(p) - f(0)$$

Ceci permet donc de ramener un système d'équations différentielles à un système d'équations algébriques.

Troisième intérêt, sous différentes conditions, généralement réunies en chimie, la transformée de Laplace inverse existe et il y a bijection entre f(t) et F(p).

Pour l'utilisateur «moyen» il suffit alors de disposer d'un tableau tel celui figurant ci-dessous pour effectuer facilement tous les calculs.

Original	**Image**
f(t)	F(p)
1	$\frac{1}{p}$
t^n	$\frac{n!}{p^{n+1}}$ (n entier)
e^{-at}	$\frac{1}{p+a}$
$t_m\, e^{-at}$	$\frac{n!}{(p+a)^{n+1}}$

$$\left(\frac{1}{b-a}\right)\cdot\left(e^{-a.t}-e^{-b.t}\right) \qquad \frac{1}{(p+a)\,.\,(p+b)}$$

$$\frac{b-a_1}{\left(a_2-a_1\right)\left(a_3-a_1\right)\cdots\left(a_n-a_1\right)}e^{-a_1.t}+\ldots+\frac{b-a_n}{\left(a_1-a_n\right)\cdots\left(a_{n-1}-a_n\right)}e^{-a_n.t} \qquad \frac{p+b}{\left(p+a_1\right)\left(p+a_2\right)\cdots\left(p+a_n\right)}$$

COURBES

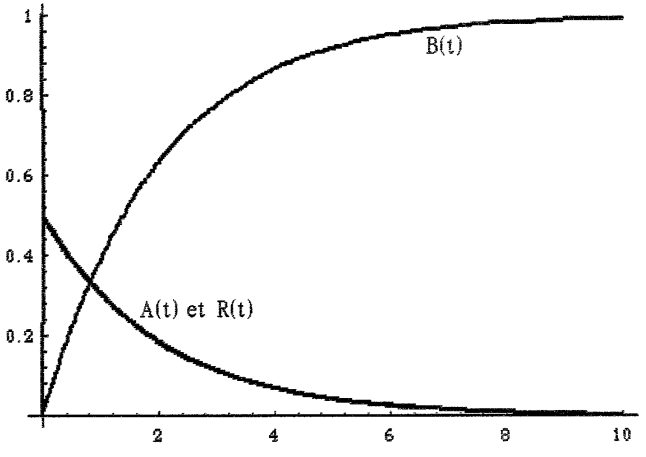
Toutes les courbes qui suivent sont tracées dans le cadre du modèle (1), c'est-à-dire :

$$R \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} A$$

$$A \xrightarrow{k_3} B$$

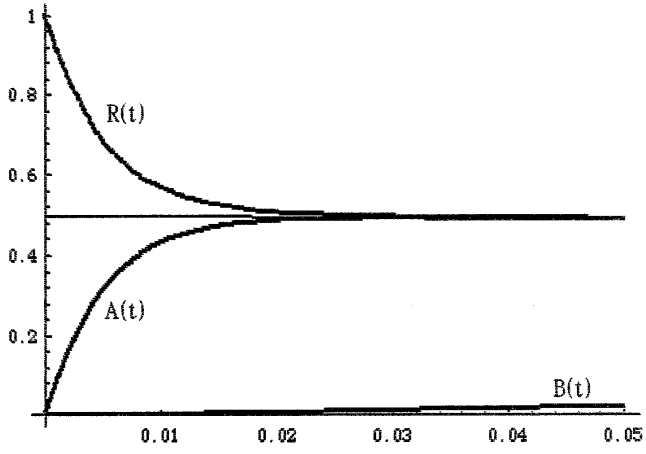
Les courbes ci-dessous représentent les concentrations de R, A et B en fonction du temps. En traits épais nous représenterons les solutions exactes du système, en traits fins, les solutions approchées. Les constantes de vitesses sont données en unités de temps arbitraires.

$k_1 = 100 \quad k_2 = 100 \quad k_3 = 1$



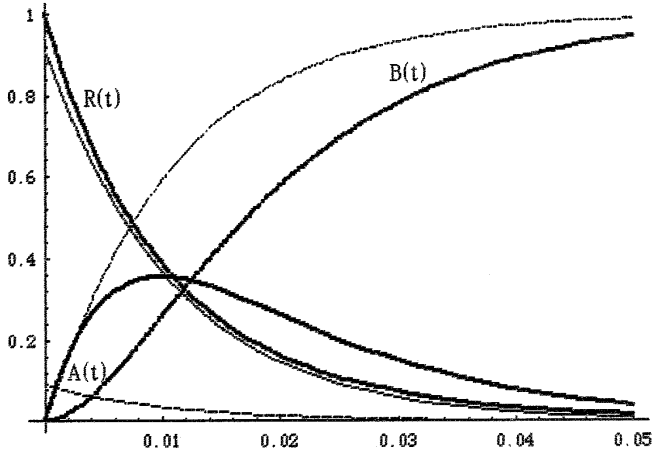
On est dans le cas où l'AER s'applique. Les courbes sont confondues lorsque l'échelle du temps est «convenable», c'est-à-dire si l'on ne s'intéresse pas à ce qui se passe pour t petit.

$k_1 = k_2 = 100 \quad k_3 = 1$



Étude de la courbe précédente au voisinage de t = 0. En trait fin les solutions correspondant à l'AER. On distingue bien l'écart entre les deux comportements au voisinage de l'instant initial.

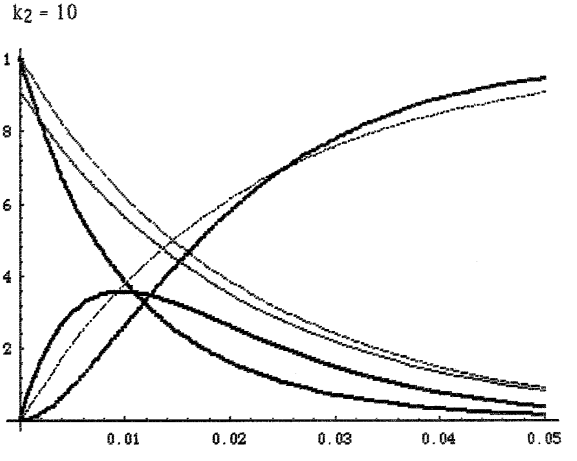
$k_1 = k_3 = 100 \quad k_2 = 10$



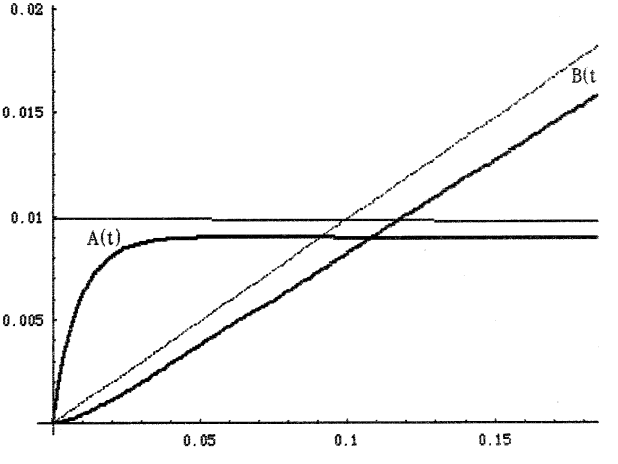
On est en dehors de tout domaine d'application d'une approximation. Ces courbes permettent de comparer les solutions exactes et les solutions que donnerait l'AER. On constate bien que les solutions diffèrent notablement (sauf R(t)).

$k_1 = k_3 = 100 \quad k_2 = 10$

Même chose que précédemment, mais en utilisant cette fois l'AEQS.



$k_1 = 1 \quad k_2 = 100 \quad k_3 = 10$



On est dans le cas où les deux approximations s'appliquent et conduisent bien sûr au même résultat. On s'est attaché à montrer les comportements au voisinage de t = 0 (remarquer les valeurs de t). R(t) n'a pas été représenté pour des problèmes d'échelle. On constate que le temps de transition est très bref.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R.J. GELINAS-STIFF. Systems of Kinetics Equations. A Practitionner's View. J. Comp. Physics 9, 222 (1972).

[2] P. JOST. Actes des 4èmes journées sur les méthodes informatiques dans l'enseignement de la chimie. Pau, 1989, p. 32.

[3] J. CHEM. Educ. 59, 160, (1982).

[4] J. CHEM. Educ. 66, 335, (1989).

[5] Reduce, A.C. HEARN, Rand Corporation.

[6] Mathematica, S. WOLFRAM, Wolfram Research.

[7] Équations différentielles et transformée de Laplace. R. GÉLINAS. Éditions SMG 1984.

[8] On peut se reporter également à l'article suivant (NDLR).