Sur l'analyse cinétique d'un schéma réactionnel

par C. Vidal
(Centre de recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405 Talence Cedex).

L'étude de la cinétique d'une réaction chimique conduit à l'élaboration d'un schéma réactionnel constitué par un ensemble d'étapes qualifiées d'élémentaires. Afin de vérifier la validité d'un schéma donné il est nécessaire d'en déduire, d'une part, les équations cinétiques représentant les variations de concentration au cours du temps des espèces en présence, et d'autre part, le bilan de la transformation, ce qui permet de confronter les données de l'expérience aux prévisions du modèle adopté. Or, ces équations sont rarement établies sans erreur, même par des étudiants relativement confirmés. Peut-être les ouvrages d'enseignement disponibles n'insistent-ils pas suffisamment sur ce sujet. Quoiqu'il en soit l'expérience a montré qu'une certaine formalisation du traitement, du type proposé ci-dessous, n'était pas inutile. Après l'exposé de la démarche permettant d'établir les équations cinétiques et l'équation de bilan correspondant à un schéma réactionnel donné, le mécanisme de la synthèse d'HBr est utilisé comme exemple d'application.

Équations cinétiques

Rappelons d'abord brièvement les résultats essentiels concernant une réaction élémentaire, notée :

$$\nu_i A_i \xrightarrow{k} \nu'_i A'_i$$

A_i et A'_i représentant respectivement les réactifs et les produits. Pour autant que cette réaction ait lieu à volume constant dans un système fermé, on définit sa vitesse spécifique w :

$$w = -\frac{1}{\nu_i}\frac{da_i}{dt} = +\frac{1}{\nu'_i}\frac{da'_i}{dt} \qquad [I]$$

a_i et a'_i désignant les concentrations des différentes espèces. Cette vitesse w s'introduit donc au niveau de description macroscopique comme la variation de concentration d'une espèce, par unité de volume, et par unité de temps, rapportée à son coefficient stoechiométrique.
Il est d'autre part possible de calculer a priori cette grandeur sur la base d'un modèle microscopique de la réaction chimique. A partir du moment où l'on admet la nécessité d'une interaction entre particules de réactifs, le calcul montre, qu'il s'agisse de la théorie des collisions ou de celle du complexe activé, que la vitesse spécifique w est liée à la concentration des seuls réactifs par une équation de la forme :

$$w = k \prod_i a_i^{\gamma_i} \qquad [II]$$

k étant appelée constante de vitesse.
En rapprochant l'équation démontrable II de la relation de définition I, il vient :

$$\frac{da_i}{dt} = \dot{a}_i = -k\nu_i \prod_i a_i^{\gamma_i} \qquad [IIIa]$$

$$\frac{da'_i}{dt} = \dot{a}'_i = +k\nu'_i \prod_i a_i^{\gamma_i} \qquad [IIIb]$$

On remarque que, bien entendu, réactifs et produits ne jouent pas le même rôle, ce que traduit explicitement la dissymétrie des équations IIIa et IIIb.
Considérons maintenant un schéma réactionnel, ensemble de R étapes élémentaires désigné par :

$$\nu_{i\rho} A_i \xrightarrow{k_\rho} \nu'_{i\rho} A'_i \quad \text{avec} \quad \rho = 1, \ldots R$$

L'expression de la variation de concentration d'une espèce quelconque A_j est obtenue par sommation des contributions de chaque étape dans laquelle elle intervient, soit d'après I :

$$\dot{a}_j = -\sum_r \nu_{jr} w_r + \sum_p \nu_{jp} w_p$$

A_j étant réactif dans les réactions r et produit dans les réactions p. Cette relation s'écrit indifféremment :

$$\dot{a}_j = \sum_{\rho=1}^{R} (\nu'_{j\rho} - \nu_{j\rho}) w_\rho \qquad [IV]$$

puisque $\nu'_{j\rho} = \nu_{j\rho} = 0$ quand l'espèce A_j n'apparaît pas dans l'étape ρ. Tenant compte de II l'équation cinétique relative à l'espèce A_j a pour expression :

$$\dot{a}_j = \sum_{\rho=1}^{R} (\nu'_{j\rho} - \nu_{j\rho}) k_\rho \prod_i a_i^{\gamma_{i\rho}} \qquad [V]$$

Si N espèces chimiques sont mises en jeu par le schéma réactionnel, on est ainsi amené à écrire un ensemble de N équations différentielles, résultat qu'il est commode, partant de IV, de résumer en notation matricielle :

$$\dot{a} = Cw \qquad [VI]$$

à : vecteur colonne de N composantes $(a_1,...a_N)$
w : vecteur colonne de R composantes $(w_1,...w_R)$
C : matrice des coefficients à N lignes et R colonnes, de terme :

$$C_{j\rho} = \nu'_{j\rho} - \nu_{j\rho} \qquad \begin{matrix} j = 1, \dots N \\ \rho = 1, \dots R \end{matrix}$$

L'application de la relation V, ou de l'équation VI, compte tenu de II, permet par conséquent d'établir sans erreur (autre que de transcription) les équations cinétiques découlant d'un schéma réactionnel quelconque. Un exemple probatoire est fourni par la détermination de X dans l'étape autocatalytique suivante :

$$2X + Y \xrightarrow{k} 3X$$

Peu importe ici que cette étape, tirée d'un schéma de structure dissipative très connu (1), puisse paraître suspecte aux yeux du cinéticien. L'équation V apporte immédiatement la solution :

$$\dot{X} = (3 - 2)kX^2Y = kX^2Y$$

Un exemple plus réaliste, celui de la synthèse d'HBr, est analysé au dernier paragraphe.

Équation de bilan

Un schéma réactionnel à R étapes élémentaires et N espèces étant donné, comment établir le bilan de la transformation chimique ?

Chaque étape élémentaire est aussi, en quelque sorte, sa propre équation de bilan, puisqu'elle satisfait les lois de conservation : conservation du nombre d'atomes de chaque élément (qui a pour conséquence la conservation de la masse) et conservation de la charge électrique (charge réelle ou nombre d'oxydation). Au cours de la transformation, chaque étape élémentaire se produit un nombre entier de fois, de telle sorte que le bilan global est nécessairement représenté par une combinaison linéaire des R étapes considérées comme leur propre équation de bilan. Le problème consiste donc à déterminer un ensemble convenable de R coefficients entiers positifs α_ρ. Encore faut-il le faire sur une base rationnelle, sans céder à la tentation d'une addition pure et simple des R étapes, même dans les cas favorables.

A ne considérer un schéma réactionnel que sous l'angle de R équations de bilan partiel, on abandonne l'information cinétique exprimée par les constantes de vitesse. Il faut alors se tourner vers la thermodynamique pour recueillir les éléments indispensables au calcul. L'analyse thermodynamique fixe, on le sait, la nature et la proportion des espèces présentes à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la transformation est achevée. Ainsi, pour toute espèce k absente à l'équilibre les R coefficients α_ρ doivent vérifier l'équation :

$$\sum_{\rho=1}^{R} \nu_{k\rho}\alpha_\rho = \sum_{\rho=1}^{R} \nu'_{k\rho}\alpha_\rho$$

de telle manière que l'espèce k n'apparaisse pas dans le bilan. De façon générale si, sur les N espèces mises en jeu par le schéma réactionnel, K d'entre elles sont absentes à l'équilibre en vertu des conditions thermodynamiques, il existe entre les coefficients α_ρ K relations du type ci-dessus, soit :

$$\sum_{\rho=1}^{R} (\nu'_{k\rho} - \nu_{k\rho})\alpha_\rho = 0 \qquad [VII]$$

Par principe K ne peut être supérieur à N-1 puisqu'il reste au moins une espèce à l'issue de la transformation. Par contre K peut être plus grand que R auquel cas l'existence d'une solution n'est pas assurée. En pratique, toutefois, K étant généralement inférieur à R, le nombre de solutions est, au contraire, infini. Ceci ne veut pas nécessairement dire qu'il existe une infinité de bilans différents, car le bilan ne peut être déterminé par cette méthode qu'à une constante multiplicative près, sans signification particulière. La règle de simplicité veut que l'on choisisse le jeu des R coefficients α_ρ de telle manière que le plus grand nombre possible d'entre eux soient égaux à l'unité. Ce choix, qui n'a aucun caractère impératif, offre bien sûr l'avantage de conduire au bilan «minimal». Le traitement développé plus loin à propos de la synthèse d'HBr précise ce dernier point sur un exemple.
Il existe aussi une autre méthode, de caractère strictement cinétique, permettant d'établir le bilan d'une transformation chimique à partir du schéma réactionnel le décrivant. La constatation suivante en est le point de départ. A l'équilibre, la composition est, par définition, invariable, de telle sorte que :

$$\dot{a}_{eq} = 0$$

Compte tenu de VI ceci implique que le vecteur vitesse soit, à l'équilibre, solution de l'équation homogène :

$$Cw_{eq} = 0$$

Par conséquent, le bilan est également obtenu à l'issue des opérations suivantes :
- établir la matrice C
- rechercher tous les vecteurs x solutions de :

$$Cx = 0$$

n'ayant aucune composante négative puisque toutes les vitesses sont positives ou nulles
- déterminer parmi ces vecteurs ceux auxquels est identifiable * w_{eq}, c'est-à-dire ceux qui conduisent à une composition à l'équilibre en accord avec les lois de conservation de la masse et du nombre d'atomes.

Il suffit alors de rapprocher la composition initiale, que l'on se donne, de la composition à l'équilibre, que l'on calcule, pour avoir le bilan de la transformation. Bien qu'elle exige des calculs un peu plus longs, cette méthode n'en offre pas moins sur la première l'avantage de faire apparaître clairement une conséquence importante du schéma réactionnel sans avoir recours à des considérations extra cinétiques.

Un exemple : la réaction $H_2 + Br_2$

Aucun ouvrage d'enseignement ne manque de développer l'analyse cinétique de la synthèse du gaz bromhydrique, tant elle offre un caractère exemplaire. Aussi, paraît-il à propos de détailler à son sujet tout ce qui précède.

Le schéma réactionnel adopté pour rendre compte de cette synthèse est le suivant :

$$Br_2 + M \xrightarrow{k_1} 2\,Br + M$$
$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$
$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$
$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$$
$$2\,Br + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M$$

schéma qui permet de retrouver, dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire, la loi cinétique découverte expérimentalement par Bodenstein et Lind (2) en 1907. Les modalités d'élaboration de ce schéma n'ont pas leur place ici ; on les trouvera dans de très nombreux livres et dans une étude critique publiée par ailleurs (3).
Établissons * les équations cinétiques à l'aide des relations II et VI. Le vecteur vitesse a pour composantes :

$$w_1 = k_1 M . Br_2$$
$$w_2 = k_2 Br . H_2$$
$$w_3 = k_3 H . Br_2$$
$$w_4 = k_4 H . HBr$$
$$w_5 = k_5 M . Br^2$$

La matrice C s'écrit quant à elle :

H_2	0	−1	0	+1	0
Br_2	−1	0	−1	0	+1
H	0	+1	−1	−1	0
Br	+2	−1	+1	+1	−2
HBr	0	+1	+1	−1	0
M	0	0	0	0	0

D'où l'expression des équations cinétiques :

$$\dot{H}_2 = -w_2 + w_4$$
$$\dot{Br}_2 = -w_1 - w_3 + w_5$$
$$\dot{H} = w_2 - w_3 - w_4$$
$$\dot{Br} = 2w_1 - w_2 + w_3 + w_4 - 2w_5$$
$$\dot{HBr} = w_2 + w_3 - w_4$$
$$\dot{M} = 0$$

** Il faut noter à cet égard que la solution triviale $w_{eq} = o$ doit être examinée comme toute autre car elle n'aboutit pas obligatoirement à une composition identiquement nulle.*

** Dans ce paragraphe la même lettre désigne indifféremment une espèce ou sa concentration. Le contexte autorise sans risque de confusion cette simplification d'écriture.*

soit, par exemple, pour la plus longue d'entre elles :

$$\frac{d\mathrm{Br}}{dt} = 2k_1\mathrm{M}.\mathrm{Br}_2 - k_2\mathrm{Br}.\mathrm{H}_2 + k_3\mathrm{H}.\mathrm{Br}_2 + k_4\mathrm{H}.\mathrm{HBr} - 2k_5\mathrm{M}.\mathrm{Br}_2$$

Pour établir le bilan de la réaction, adoptons tout d'abord une démarche strictement cinétique*. Tous les vecteurs x de composantes (x_1, x_2, o, x_2, x_1) x_1 et x_2 étant deux constantes arbitraires, sont solution de l'équation :

$Cx = 0$

On note d'ores et déjà que tout vecteur vitesse de la forme ci-dessus sera en accord avec le principe de microréversibilité qui doit évidemment être vérifié à l'équilibre.
En adoptant pour conditions initiales :

$H_2 = a$; $Br_2 = b$; $H = Br = HBr = 0$

on démontre qu'il existe deux possibilités pour le vecteur w_{eq}.

1. Si $a \geqslant b$

W_{eq} : (0, 0, 0, 0, 0)

Composition	H_2	Br_2	H	Br	HBr
État initial	a	b	0	0	0
Équilibre	$a-b$	0	0	0	$2b$

Bilan :

$$H_2 + Br_2 = 2\ HBr$$

* *Le détail du calcul, simple mais trop long pour être exposé ici, fait l'objet d'une annexe envoyée sur demande par l'auteur.*

2. Si $a \leqslant b$

W_{eq} : (k_1M . Br_2, 0, 0, 0, k_1M . Br_2)

Composition	H_2	Br_2	H	Br	HBr
État initial	a	b	0	0	0
Équilibre	0	c	0	$\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}\,c$	$2a$

avec :

$$c^{1/2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}\left[\sqrt{1 + 16(b-a)\frac{k_5}{k_1}} - 1\right]$$

Dans cette hypothèse le bilan n'est pas le même et ne se ramène au précédent que dans la mesure où k_5 est très supérieur à k_1. Physiquement, ceci revient à dire que la dissociation de la molécule de brome est négligeable.

Cherchons ensuite une combinaison linéaire des cinq étapes élémentaires considérées comme équations de bilan partiel. Dans le domaine de température et de pression où la réaction a été étudiée, la thermodynamique montre que les équilibres de dissociation des molécules H_2, Br_2 et HBr ne conduisent à aucune concentration significative en atomes libres H et Br. En d'autres termes ces deux espèces disparaissent du milieu à l'issue de la réaction, ce qui impose deux conditions sur les coefficients de la combinaison linéaire, conformément à la relation type VII :

$$2\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 - 2\alpha_5 = 0$$
$$\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4 = 0$$

soit :

$\alpha_1 = \alpha_5$; $\alpha_2 = \alpha_3 + \alpha_4$

Il existe une infinité de combinaisons linéaires satisfaisantes, de coefficients :

α_1, $\alpha_3 + \alpha_4$, α_3, α_4, α_1

α_1, α_3 et α_4 étant des entiers positifs quelconques. La combinaison (1,2,1,1,1) obtenue en choisissant :

$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_4 = 1$

conduit au bilan «minimal» :

$H_2 + Br_2 = 2\ HBr$

Mais l'argumentation développée ne permet pas de la privilégier, sauf par raison de simplicité. On vérifie aisément que la forme la plus générale du bilan est, d'après cette méthode :

$\alpha_3 H_2 + \alpha_3 Br_2 = 2\alpha_3 HBr$

soit encore :

$\alpha_3(H_2 + Br_2 = 2\ HBr)$

Ce facteur de proportionnalité α_3 est effectivement dépourvu de signification puisque le bilan «minimal» exprime déjà le fait qu'un nombre donné de molécules d'H_2 réagit avec le même nombre de molécules de Br_2 pour former un nombre double de molécules d'HBr, et ceci quel que soit le nombre considéré.

Bibliographie

(1) P. Glansdorff et I. Prigogine, «Structure, stabilité et fluctuations», Masson, Paris, 1971.
(2) M. Bodenstein et S.C. Lind, *Zeit. Physik. Chem.*, 1907, **57**, 168.
(3) C. Vidal, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1971, **68**, 854.

Magnétoscopie et formation des maîtres *

par M. Maurin
(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier).

Dans la stratégie de formation des maîtres la vidéoscopie a été durant ces dernières années assez employée en particulier dans les Écoles Normales d'Instituteurs.
On peut se reporter pour plus de détails sur ces expériences de formation à l'article de G. Mottet sur «L'analyse des méthodes éducatives» *Bulletin de Liaison Formation des Maîtres,* 1976, n°2.
On assiste ainsi à une percée très nette de l'audiovisuel dans les Écoles Normales.

Marie-Chantal Seguin écrit à ce sujet dans *Le Monde de l'éducation* de mai 1977 :
«La vidéo est un instrument privilégié d'observation susceptible de bouleverser les habitudes traditionnelles d'enseignement et de provoquer, à plus ou moins long terme, un renouvellement complet des méthodes de formation des maîtres. Secondairement, elle apparaît comme un moyen d'expression et de communication qui s'intègre dans une démarche didactique pour le développement des connaissances et de la créativité des élèves».

Pour que les futurs instituteurs, (nous dirons les futurs maîtres en général) soient en mesure d'utiliser, plus tard dans leur classe, toutes les possibilités pédagogiques de la vidéo langage, il importe de les initier dès aujourd'hui aux techniques de l'audiovisuel.

L'école au sens le plus large, de la maternelle à l'Université, ne peut plus se tenir à l'écart de la civilisation audiovisuelle.
Notre objectif n'est pas ici de prétendre présenter une analyse exhaustive et approfondie des méthodes audiovisuelles ni de fournir un rapport extrêmement riche d'expériences de vidéo formation.
Nous souhaitons tout en exposant ce que nous avons fait pouvoir lancer un débat fructueux sur ce sujet dont l'importance ne peut plus échapper à personne.

Pour ceux qui ignoreraient complètement ce qui se cache derrière le vocable «vidéoscopie» tout en pensant qu'il sera bien démystifié lorsque nous aurons présenté notre exposé nous dirons cependant dans cette introduction, qu'il représente la méthode par laquelle à l'aide de caméras, de micros et d'un magnétoscope on enregistre l'image et le son d'une situation éducative (ou de toute autre situation) pour la restituer ensuite au moment voulu sur un écran de télévision en vue de procéder à une analyse détaillée de la situation enregistrée.

Si un vieil adage accordait par le passé à l'écrit tout l'importance que l'on sait : "les paroles s'envolent, les écrits restent..." Nous savons maintenant conserver la parole et l'image grâce à la bande magnétique.

Pour expliciter un peu plus la méthode vidéoscopique nous dirons qu'elle offre deux modes d'emploi :
● l'emploi autoscopique : à la fois le plus nouveau et le plus révolutionnaire qui introduit dans la formation l'auto observation c'est-à-dire la focalisation sur soi en action comme le disent C. Schlien-

Conférence présentée aux Journées de la Division Enseignement de la chimie, Montpellier, juillet 1977.