

Classification des réactions et étude de quelques questions qui en dépendent

par Roger I. Ben-Aïm

(Professeur à l'Université de Paris VI)

Une difficulté, parmi d'autres, de l'enseignement de la cinétique chimique, est la recherche de définitions qui permettent le passage cohérent de la notion d'acte élémentaire à celle de mécanisme réactionnel avec, pour corollaire, l'établissement des lois d'évolution des réactions globales comme des conséquences des théories cinétiques. Il s'agit en fait de disposer d'un corps de doctrine qui englobe la dynamique moléculaire et la cinétique chimique.

Dans ce résumé nous indiquons à grands traits une démarche au niveau des Étudiants du 2^e Cycle des Universités.

1. Acte élémentaire

Nous devons tout d'abord rechercher une définition d'un acte (ou processus) élémentaire. « Il correspond soit à une collision entre particules distinctes (particules élémentaires, atomes, molécule, ions), soit à un transfert d'énergie ou de matière entre particules distinctes ou dans une seule particule ».

Il y a lieu de distinguer ensuite nettement les processus physiques élémentaires qui modifient seulement l'état des particules concernées et les processus chimiques élémentaires qui en modifient la nature chimique.

« La réaction élémentaire s'effectue entre particules distinctes ou dans une seule particule sans qu'aucun intermédiaire de réaction soit décelable ». Il faut noter qu'on entend par intermédiaire de réaction une espèce chimique distincte des réactifs et des produits ; les états excités de ceux-ci ne constituent pas des intermédiaires de réaction.

Remarquons qu'une telle définition n'implique pas qu'il s'agit d'un processus élémentaire.

Ces définitions peuvent être illustrées sur un exemple correspondant à une partie de la théorie de Lindemann explicitant la transformation d'un réactif unique A en produit unique B.



(I) est un processus physique élémentaire,
(II) est un processus chimique élémentaire.

En revanche, l'ensemble des équations (I) et (II) constitue une seule réaction élémentaire que nous écrivons :



ou encore



(Les cinéticiens ont l'habitude d'écrire avec le symbole \rightarrow les réactions élémentaires. Celles qui ne le sont pas sont écrites avec le symbole =).

Les deux écritures ne sont pas équivalentes. On peut adopter l'écriture de l'équation (3) si l'on veut préciser la « molécularité » de

la réaction élémentaire ou bien l'écriture de l'équation (4) si l'on veut préciser « l'ordre » de cette même réaction. Nous préférons cette dernière convention.

2. Mécanisme réactionnel

« C'est l'ensemble des réactions élémentaires intervenant au cours d'une réaction chimique ». Notons que les processus physiques élémentaires ne sont pas explicités. Ceci est une simplification importante car bien souvent les chimistes sont incapables de décrire les états des espèces intervenant dans une réaction. Par exemple, la réaction :



produit HCl vibrationnellement excité. Un mécanisme comportant tous les processus élémentaires devrait préciser les niveaux vibrationnels excités et les étapes permettant de parvenir au niveau 0 de vibration.

De même, pour les réactions unimoléculaires il faudrait préciser l'état excité du réactif (théorie de Lindemann), les états excités et activés (théorie R.R.K.M.). Ces données sont, actuellement rarement disponibles, c'est pourquoi il nous a paru bon de ne pas faire figurer dans les mécanismes les états physiques distincts.

3. Loi de vitesse

Les théories des processus élémentaires permettent d'établir des lois d'évolution simples. Cependant, les réactions élémentaires pouvant comporter plusieurs étapes élémentaires obéissent parfois à des lois cinétiques plus complexes (par exemple, les réactions pseudo-monomoléculaire comportent un ordre initial apparent compris entre 0 et 1). La question se pose de savoir si l'on veut que l'équation d'une réaction élémentaire traduise aussi la loi de vitesse. Nous proposons d'écrire une réaction élémentaire de façon que l'ordre en fonction du temps soit égal, dans les conditions de l'expérience, au nombre des espèces présentes.

Ainsi :



sera du 1^{er} ordre,

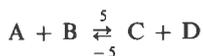


sera du 2^e ordre.

Une autre difficulté apparaît : la microréversibilité des processus élémentaires. Cette notion découle de la réversibilité des lois de la mécanique (classique ou quantique) qui s'appliquent aux processus élémentaires. « A l'équilibre, un processus élémentaire et son inverse se produisent à la même vitesse ».

Donc, une réaction chimique élémentaire et son inverse s'effectuent

simultanément. L'égalité des vitesses se produit lorsque l'équilibre est atteint. On devrait donc toujours écrire :



La vitesse de la réaction « globale » est donc :

$$W = W_5 - W_{-5} = k_5[A].[B] - k_{-5}[C].[D]$$

ce qui est une loi complexe qui devrait intervenir dans les mécanismes où figurent les espèces A et B.

Toutefois, si l'on se place loin de l'équilibre on peut négliger la vitesse de la réaction inverse; en revanche, si l'on veut étendre l'étude jusqu'à l'équilibre, il devient indispensable de tenir compte de toutes les réactions inverses.

Pour une réaction globale comportant des composés intermédiaires, la définition de la vitesse pose des problèmes. L'exposé du Prof. Niclaux résoud élégamment les questions liées aux conditions opératoires. Nous voulons ici aborder la difficulté liée au fait qu'il existe des composés intermédiaires.

Désignons par R, P et I le réactif, le produit et le composé intermédiaire (pour simplifier nous admettons que ces espèces sont uniques).

La réaction globale s'écrit :



En opérant dans un système fermé à volume constant nous définissons les vitesses de réaction :

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

$$W_P = + \frac{d[P]}{dt}$$

La conservation de la matière impose :

$$[R] + [I][P] = cte$$

donc

$$\frac{d[R]}{dt} + \frac{d[I]}{dt} + \frac{d[P]}{dt} = 0$$

ce qui entraîne

$$W_R \neq W_P$$

Ce résultat est bien connu, mais on oublie trop souvent de l'appliquer. Pour une réaction complexe on ne peut parler de la vitesse (sans référence à une espèce particulière) que dans deux cas :

$$[I] \text{ négligeable ou } \frac{d[I]}{dt} \text{ négligeable}$$

Il y a alors toujours une approximation sous-jacente; elle est d'ailleurs proche de l'approximation de l'état quasi stationnaire.

4. Approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.)

Lorsque pour un mécanisme donné on connaît les lois de vitesse des réactions élémentaires, il est très facile d'écrire les équations cinétiques, c'est-à-dire un système comportant autant d'équations différentielles du premier ordre qu'il y a d'espèces chimiques présentes. La difficulté consiste à résoudre ce système. Il existe deux méthodes d'approximation distinctes.

a) A.E.Q.S. : « Très rapidement après le début d'une réaction, la vitesse de formation de certains composés intermédiaires est égale à leur vitesse de disparition ». L'application de cette approximation conduit au remplacement d'une équation différentielle par une équation algébrique, ce qui simplifie considérablement le problème mathématique bien entendu au détriment de l'exactitude de la solution.

b) Étape limitante (ou déterminante) : « Dans une série de réactions consécutives, l'étape la plus lente impose la vitesse de formation du produit ».

On appelle encore cette approximation « loi des lenteurs ». Elle se situe en amont de l'A.E.Q.S. car elle permet de simplifier le mécanisme réactionnel en ne conservant que l'étape la plus lente.

La démonstration de l'applicabilité de l'une ou l'autre de ces deux approximations ne peut pas être donnée de façon théorique. Toutefois il est très facile de traiter par informatique certains mécanismes et de comparer les solutions numériques pour le système complet ou pour le système simplifié. Ainsi les approximations (a) ou (b) peuvent se trouver justifiées.

Traitement des modèles en cinétique chimique

par Guy-Marie Côme

(Professeur à l'Université de Nancy I et à l'INPL)

La résolution des équations de bilan d'un réacteur peut se faire par quatre types de méthodes :

- calcul mathématique rigoureux
- calcul analogique
- calcul numérique
- utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS).

Le calcul mathématique rigoureux n'est possible que dans des cas particulièrement simples (de réactions et de réacteurs) par suite de la non-linéarité des modèles cinétiques. Le calcul analogique et les méthodes numériques classiques (par exemple les algorithmes de

Runge-Kutta explicites) échouent du fait de la raideur* (en anglais stiffness) ou encore du mauvais conditionnement des équations de la cinétique. Il reste donc deux groupes de méthodes générales pour le traitement de modèles cinétiques : les algorithmes numériques stables et les méthodes approchées du type AEQS.

* La raideur d'un système est caractérisée par la dispersion de ses « constantes de temps ». En cinétique chimique, la raideur provient des très grandes différences de réactivités entre espèces présentes dans le réacteur [par exemple entre espèces moléculaires et radicalaires, ou entre espèces radicalaires elles-mêmes (cas des atomes libres H et Br)].