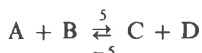


simultanément. L'égalité des vitesses se produit lorsque l'équilibre est atteint. On devrait donc toujours écrire :



La vitesse de la réaction « globale » est donc :

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

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. Niclaussé 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 :

$$[R] + [I] + [P] = \text{cte}$$

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)].

Par définition, un algorithme numérique stable est capable de traiter un modèle mathématique raide. Il s'agit par exemple de l'algorithme de Newton pour la résolution d'équations algébriques implicites, de l'algorithme de Gear pour l'intégration d'équations différentielles ordinaires à conditions initiales, etc. Il existe maintenant des codes pour ordinateur bien documentés, qui rendent accessibles l'emploi de ces méthodes.

L'AEQS est la plus ancienne et toujours la plus utilisée des méthodes de traitement des modèles cinétiques. Ce n'est que récemment qu'elle a trouvé une justification théorique générale dans le cadre de la théorie des perturbations singulières (2, 3). Cette théorie permet, entre autres, d'aborder la résolution de systèmes différentiels de la forme :

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = f(x, y, \varepsilon)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y, \varepsilon)$$

$$x(0) = a \quad y(0) = b$$

avec :

$$x, f, a \in \mathbb{R}^m \quad y, g, b \in \mathbb{R}^n \quad t, \varepsilon \in \mathbb{R}^+$$

ε est un « petit » paramètre, x est la variable raide. La théorie montre que des solutions de la forme :

$$x = x_0(t) + \varepsilon x_1(t) + \dots + X_0(\tau) + \varepsilon X_1(\tau) + \dots$$

$$y = y_0(t) + \varepsilon y_1(t) + \dots + Y_0(\tau) + \varepsilon Y_1(\tau) + \dots$$

avec $\tau = t/\varepsilon$

permettent de rendre compte avec le degré d'approximation voulu de la solution réelle. L'AEQS est une approximation « extérieure » ($\tau \gg 1$) d'ordre zéro [on se contente des termes $x_0(t)$ et $y_0(y)$].

Dans le cas des réactions radicalaires en chaînes droites, la théorie prévoit que la durée t_i de la période d'induction est donnée par la formule :

$$t_i = 1/(\text{vitesse d'amorçage} \times \text{constante de vitesse moyenne de combinaison})^{1/2}$$

Cette formule simple a permis de prédire *a priori* des conditions expérimentales d'observation d'un état non quasi-stationnaire (4, 5). Lorsque la période d'induction est dépassée, l'emploi de l'AEQS est licite, comme le prouvent des simulations numériques (3). L'AEQS s'avère alors une des méthodes numériques les plus efficaces.

Mais le traitement des modèles cinétiques pose non seulement des problèmes numériques, mais également des problèmes d'informatique chimique, etc. (cf. 1).

Bibliographie

- (1) G. M. Côme, in « Comprehensive Chemical Kinetics », Suppl. Vol. I, chap. 4, C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, Ed., Elsevier (sous presse).
- (2) G. M. Côme, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 2560.
- (3) G. M. Côme, *Comp. and Chem. Eng.*, 1979, **3**, 603.
- (4) P. M. Marquaire and G. M. Côme, *React. Kin. Cat. Lett.*, 1978, **9**, 165 et 171.
- (5) S. Corbel, P. M. Marquaire et G. M. Côme, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **80**, 34.

Dans le prochain fascicule.

- Travaux dirigés de cinétique par J. C. Dechaux.
- L'enseignement de la cinétique dans les classes terminales C, D et E par A. Perche.
- Résultats de l'enquête sur l'enseignement de la cinétique chimique par M. Lucquin.

Les livres

Chimie fondamentale. I. Échanges d'énergie et équilibres

par J.-C. Chottard, J.-C. Depezay et J.-P. Leroux

(Collection « Méthodes »; Hermann éd., 1981, 170 pages).

Cet ouvrage didactique, destiné aux étudiants de premier cycle biologique ou médical, est le premier d'une série de trois volumes, le second devant être consacré à la chimie structurale et le troisième aux réactions organiques et enzymatiques.

La chimie y est considérée essentiellement comme une base et un outil pour l'étude de la biochimie, le parti des auteurs étant de considérer que, chimie et biochimie obéissant aux mêmes lois, les étudiants doivent pouvoir passer sans hiatus de l'une à l'autre, « sans changer de systèmes de référence, ni de modes de raisonnement fondamentaux ».

Le contenu est distribué en deux chapitres :

- « Échanges d'énergie », couvrant la thermodynamique chimique poussée jusqu'à l'approche des systèmes ouverts en état stationnaire de non-équilibre (70 pages).
- « Transferts de protons et d'électrons », couvrant l'étude des équilibres acido-basiques et d'oxydo-réduction (75 pages).

L'originalité de ce manuel réside dans la façon dont chaque sujet est traité, en trois temps :

- une courte introduction soulignant les aspects biologiques de la question et présentant des faits qui appellent une approche chimique, pour leur description ou leur rationalisation,
- une présentation proprement « chimique » et fondamentale du sujet, relativement traditionnelle dans l'ensemble, encore qu'un effort très net ait été fait pour parvenir à un exposé clair et concis et que, d'autre part, les exemples choisis soient souvent d'intérêt biologique (pH des solutions d'acides aminés, auquel 9 pages sont consacrées),
- quelques développements biochimiques montrant, immédiatement après leur présentation, l'utilisation de notions de chimie à l'étude de problèmes proprement biochimiques.

Cet effort d'association, et même d'intégration, l'une à l'autre de la chimie et de la biochimie est certainement de nature à améliorer la motivation des étudiants en biologie à l'égard de la chimie. Pour l'enseignant chimiste de formation qui se trouve avoir en charge un enseignement en DEUG-B ou en PCEM, ce livre est d'un indéniable intérêt, à la simple lecture, mais également comme source d'exemples judicieux pour « biologiser » ou « médicaliser » quelque peu son cours.