

complément

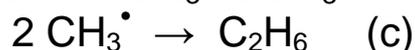
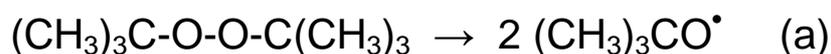
Relations de dépendance dues à la stœchiométrie :

Atomes réels et atomes de fait

Lorsque certains **groupements d'atomes** se conservent d'un bout à l'autre de la chaîne de réactions, seuls les *atomes de fait* constitués par ces groupements donnent un jeu d'équations de conservation *indépendantes*.

exemple :

décomposition du peroxyde de ditertiobutyle en phase gazeuse :



Cette réaction met en jeu $L = 5$ espèces, composées de $K = 3$ atomes réels : C, H et O donnant lieu aux relations de conservation :

$$\text{C} : 8 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3}{dt} + 4 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet}{dt} + 3 \frac{d\text{CH}_3\text{COCH}_3}{dt} + \frac{d\text{CH}_3^\bullet}{dt} + 2 \frac{d\text{C}_2\text{H}_6}{dt} = 0 \quad (1)$$

$$\text{H} : 18 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3}{dt} + 9 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet}{dt} + 6 \frac{d\text{CH}_3\text{COCH}_3}{dt} + 3 \frac{d\text{CH}_3^\bullet}{dt} + 6 \frac{d\text{C}_2\text{H}_6}{dt} = 0 \quad (2)$$

$$\text{O} : 2 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3}{dt} + \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet}{dt} + \frac{d\text{CH}_3\text{COCH}_3}{dt} = 0 \quad (3)$$

Or, la matrice des coefficients stœchiométriques

$$\begin{vmatrix} -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 \end{vmatrix}$$

est de rang $Q = 3$, ce qui signifie que seulement $L - Q = 2$ relations des 3 ci-dessus sont indépendantes. On peut vérifier, par exemple, que l'équation de conservation de C est une combinaison des deux autres :

$$(1) = (2) / 3 + (3)$$

et n'apporte donc rien de plus.

Cette redondance est évitée si on considère les atomes de fait qui sont en réalité les groupements CH_3 et CO et conduisent aux 2 relations de conservation :

$$\text{CH}_3 : 6 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3}{dt} + 3 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{CO}^*}{dt} + 2 \frac{d\text{CH}_3\text{COCH}_3}{dt} + \frac{d\text{CH}_3^*}{dt} + 2 \frac{d\text{C}_2\text{H}_6}{dt} = 0 \quad (4)$$

$$\text{CO} : 2 \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3}{dt} + \frac{d(\text{CH}_3)_3\text{CO}^*}{dt} + \frac{d\text{CH}_3\text{COCH}_3}{dt} = 0 \quad (5)$$

La relation (5) est identique à (3), puisque O n'apparaît que dans le groupement CO. Quant à la relation (4), elle comptabilise uniquement le carbone sous forme CH_3 et on a donc :

$$(4) = (1) - (5)$$

Ainsi, on peut utiliser en définitive *l'un ou l'autre* des couples de relations suivants

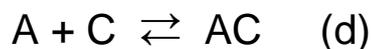
- (1) et (2)
- (1) et (3-5)
- (2) et (3-5)
- (4) et (3-5)
- (4) et (1)
- (4) et (2)

ou même, en réalité, n'importe quel couple de combinaisons linéaires de ces relations, pourvu qu'elles soient indépendantes l'une de l'autre.

Cette multiplicité de relations possibles ne doit pas surprendre : c'est une caractéristique, si l'on peut dire, de l'algèbre linéaire... et une de ses difficultés ! En pratique, on arrive effectivement à des jeux de relations différentes, suivant d'où l'on part et comment on mène les calculs. Ces relations doivent être considérées non dans leur individualité, mais *dans leur ensemble*.

Inversement, l'écriture formelle des réactions à l'aide de symboles passe-partout comme A, B, C, etc. peut présenter un piège :

Considérons par exemple le mécanisme réactionnel de base d'une réaction catalytique :



C désignant le catalyseur.

Ce mécanisme met en jeu $L = 5$ espèces, et il est facile de vérifier que la matrice des coefficients stœchiométriques est de rang $Q = 3$. Il doit donc exister $L - Q = 2$ relations.

Mais il y a 3 atomes formels : A, C et B, donnant lieu à 3 relations de conservation.

Erreur ! Cette façon d'écrire suppose en effet que A et B sont des groupements d'atomes identiques mais disposés différemment, dans des molécules différentes, comme le révélerait l'écriture détaillée.

Ainsi, les 2 relations résultant des lois de conservation sont ici :

$$\mathbf{A \text{ et } B} : dA/dt + dAC/dt + dBC/dt + dB/dt = 0 \quad (6)$$

$$\mathbf{C} : dC/dt + dAC/dt + dBC/dt = 0 \quad (7)$$

Distinguer A et B comme atomes conduirait d'une part à des relations *fausses*, et d'autre part à une réduction abusive du nombre réel de variables indépendantes, et donc d'équations différentielles, à 2, au lieu des 3 nécessaires.