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 :

$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \rightarrow 2\ (CH_3)_3CO^\bullet \quad (a)$$
$$(CH_3)_3CO^\bullet \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3^\bullet \quad (b)$$
$$2\ CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6 \quad (c)$$

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

$$\mathbf{C:}\ 8\ d(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3/dt + 4\ d(CH_3)_3CO^\bullet/dt + 3\ dCH_3COCH_3/dt + dCH_3^\bullet/dt + 2\ dC_2H_6/dt = 0 \quad (1)$$
$$\mathbf{H:}\ 18\ d(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3/dt + 9\ d(CH_3)_3CO^\bullet/dt + 6\ dCH_3COCH_3/dt + 3\ dCH_3^\bullet/dt + 6\ dC_2H_6/dt = 0 \quad (2)$$
$$\mathbf{O:}\ 2\ d(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3/dt + d(CH_3)_3CO^\bullet/dt + dCH_3COCH_3/dt = 0 \quad (3)$$

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 :

$$\textbf{CH}_3\textbf{ :}\ \ 6\,\mathrm{d}(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3/\mathrm{d}t + 3\,\mathrm{d}(CH_3)_3CO^{\bullet}/\mathrm{d}t$$
$$+\ 2\,\mathrm{d}CH_3COCH_3/\mathrm{d}t + \mathrm{d}CH_3^{\bullet}/\mathrm{d}t + 2\,\mathrm{d}C_2H_6/\mathrm{d}t\ =\ 0 \qquad (4)$$
$$\textbf{CO :}\ \ 2\,\mathrm{d}(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3/\mathrm{d}t + \mathrm{d}(CH_3)_3CO^{\bullet}/\mathrm{d}t$$
$$+\ \mathrm{d}CH_3COCH_3/\mathrm{d}t\ =\ 0 \qquad (5)$$

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 :

$$A + C \rightleftarrows AC \qquad (d)$$
$$AC \rightleftarrows BC \qquad (e)$$
$$BC \rightleftarrows B + C \qquad (f)$$

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 :

A et B : $\mathrm{d}A/\mathrm{d}t + \mathrm{d}AC/\mathrm{d}t + \mathrm{d}BC/\mathrm{d}t + \mathrm{d}B/\mathrm{d}t = 0 \quad (6)$

C : $\mathrm{d}C/\mathrm{d}t + \mathrm{d}AC/\mathrm{d}t + \mathrm{d}BC/\mathrm{d}t = 0 \quad (7)$

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.