

# Les secrets mathématiques de l'équation de réaction

Derrière l'équation de réaction... l'algèbre linéaire

Julien Lalande – 4 juin 2026 – Lycée Lakanal



- 1 De la transformation chimique à la (aux) réaction(s) chimique(s)...
- 2 De la géométrie avant tout
- 3 L'algèbre linéaire au secours du chimiste
- 4 Des difficultés ?
- 5 Une application : « loi » de Hess



Jacques Charles  
Émile Jouguet,  
1871–1943



## Définition

Transformation chimique : modification de la composition moléculaire du système et/ou de son état physique

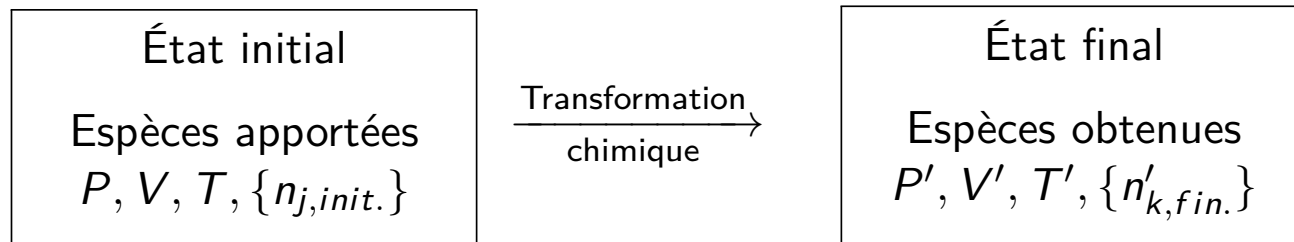
## Limitation

Étude de systèmes fermés, sans transformation nucléaire.  
Composition atomique (en élément) invariante.



## Bilan de la transformation

espèces chimiques dans l'état initial, paramètres intensifs et extensifs  
espèces chimiques dans l'état final, paramètres intensifs et extensifs



## Réalité idéalisée vs réalité perçue...

Réalité *idéalisée* (oubliées les impuretés, les invités imprévus) /  
Réalité *perçue* (apparition de solide, de gaz, changements de couleur, etc.)





## Premier exemple (2)

Espèce chimique	NO(g)	NOBr(g)	Br <sub>2</sub> (g)
État initial (qté)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>
État final (qté)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>

Clé de voûte : conservation de chaque élément

$$\text{N,O} : n(\text{NO}) + n(\text{NOBr}) = a + b \quad \text{soit} \quad x + y = a + b$$

$$\text{Br} : 2n(\text{Br}_2) + n(\text{NOBr}) = 2d + b \quad \text{soit} \quad y + 2z = 2d + b$$

- **Trois** éléments (N, O, Br), **trois** espèces chimiques
- **Deux** équations indépendantes de conservation

Systeme indéterminé !



## Deuxième exemple : un spectateur...

### Système

- fermé
- en contact avec un réservoir d'énergie (thermostat)
- en contact avec un réservoir de volume (pressostat)
- contenant initialement  $\text{NO}(\text{g})$ ,  $\text{NOBr}(\text{g})$ ,  $\text{Br}_2(\text{g})$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$

### Évolution sous contraintes ( $c$ ) bien choisies :

- monotherme ( $T_c$ )
- monobare ( $p_c$ )
- purement chimique (mise à part la modification du volume)
- sans apparition ni disparition de nouvelles espèces chimiques
- sans modification de la quantité de diazote (espèce spectatrice)



## Deuxième exemple (2)

Espèce chimique	NO(g)	NOBr(g)	Br <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
État initial (qté)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>e</i>

### Conservation de chaque élément

$$\text{N} : n(\text{NO}) + n(\text{NOBr}) + 2n(\text{N}_2) = a + b + 2e$$

$$\text{O} : n(\text{NO}) + n(\text{NOBr}) = a + b$$

$$\text{Br} : 2n(\text{Br}_2) + n(\text{NOBr}) = 2d + b$$

### Conservation du diazote

$$n(\text{N}_2) = e$$

quantité invariante !



## Deuxième exemple (3)

Donc mêmes équations que précédemment pour la conservation des éléments – le diazote est *spectateur* (inerte)

- **Trois** éléments (N, O, Br)
- **Quatre** espèces chimiques
  - NO(g)
  - NOBr(g)
  - Br<sub>2</sub>(g)
  - N<sub>2</sub>(g)

dont une spectatrice (N<sub>2</sub>)

- **Deux** équations indépendantes de conservation des éléments (et la conservation de N<sub>2</sub>)

Système indéterminé !



## Troisième exemple, plus complexe...

### Système

- fermé
- en contact avec un réservoir d'énergie (thermostat)
- en contact avec un réservoir de volume (pressostat)
- contenant initialement  $\text{NO}(\text{g})$ ,  $\text{NOBr}(\text{g})$ ,  $\text{Br}_2(\text{g})$

Évolution sous contraintes (c) bien choisies  
(pression suffisamment élevée) :

- monotherme ( $T_c$ )
- monobare ( $p_c$ )
- purement chimique (mise à part la modification du volume)
- avec apparition de dibrome liquide  $\text{Br}_2(\ell)$



## Troisième exemple (2)

Espèce	NO(g)	NOBr(g)	Br <sub>2</sub> (g)	Br <sub>2</sub> (ℓ)
État initial (qté)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	0
État final	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>t</i>

### Conservation de chaque élément

$$\text{N,O} : n(\text{NO}) + n(\text{NOBr}) = a + b$$

$$\text{Br} : 2n(\text{Br}_2(\text{g})) + 2n(\text{Br}_2(\ell)) + n(\text{NOBr}) = 2d + b$$



## Troisième exemple (3)

- **Trois** éléments (N, O, Br)
- **Trois** espèces chimiques NO(g), NOBr(g) et Br<sub>2</sub>
- **Quatre** espèces physicochimiques
  - NO(g), quantité  $x$
  - NOBr(g), quantité  $y$
  - Br<sub>2</sub>(g), quantité  $z$
  - Br<sub>2</sub>(l), quantité  $t$
- **Deux** équations indépendantes de conservation des éléments
  - $x + y = a + b$
  - $y + 2z + 2t = 2d$

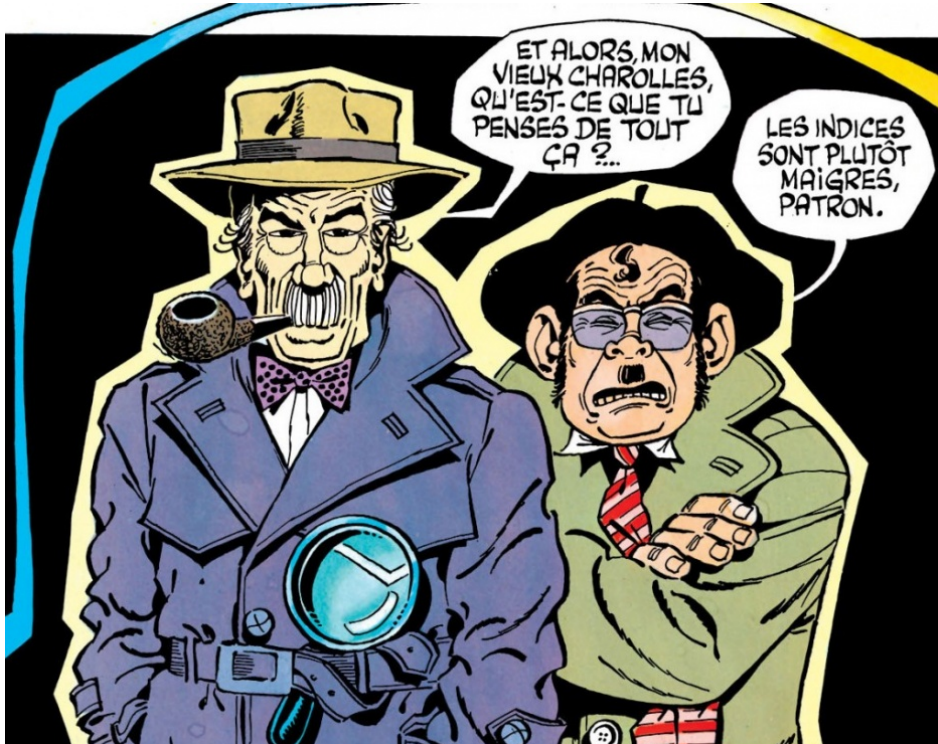
Système d'équations « plus indéterminé » que précédemment...



De la transformation à la (aux) réaction(s)...  
De la géométrie avant tout  
L'algèbre linéaire au secours du chimiste  
Des difficultés ?  
Une application : « loi » de Hess

Transformation chimique : bilan  
La (les) réaction(s) chimique(s)

# Et alors ? On fait comment ?



De la transformation à la (aux) réaction(s)...  
De la géométrie avant tout  
L'algèbre linéaire au secours du chimiste  
Des difficultés ?  
Une application : « loi » de Hess

Transformation chimique : bilan  
La (les) réaction(s) chimique(s)

Eh bien...



# La réaction chimique

## Définition

Réaction chimique : processus **formel** par lequel un certain nombre d'espèces chimiques se transforment en (et uniquement en) un autre jeu d'espèces chimiques.

- Traduit la **conservation des éléments chimiques**
- Se **représente** par une « équation de réaction ».



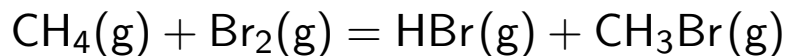
## Exemple

Système {CH<sub>4</sub> / CH<sub>3</sub>Br / Br<sub>2</sub> / HBr} en phase gaz

Processus par lequel

une molécule de méthane et une molécule de dibrome  
se transforment en  
une molécule de bromométhane  
et une molécule de bromure d'hydrogène.

Équation de la réaction :



(Ajuster une équation de réaction : compétence de base  
des chimistes – mais pas toujours simple !)



## Avancement de la réaction (De Donder, 1922)

Sur l'exemple précédent :

Espèce chimique	CH <sub>4</sub> (g)	Br <sub>2</sub> (g)	CH <sub>3</sub> Br(g)	HBr(g)
État initial (qté)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
État courant	<i>a</i> - $\xi$	<i>b</i> - $\xi$	<i>d</i> + $\xi$	<i>e</i> + $\xi$

Plus généralement :

### Définition

Pour la réaction d'équation  $0 = \sum_k \nu_k B_k$  :

$$\frac{dn_k}{d\xi} = \nu_k \quad \text{et} \quad n_k = n_{k,\text{init.}} + \nu_k \xi$$

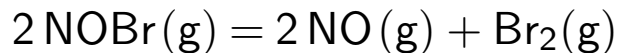






## Premier exemple

Dissociation de NOBr en présence de diazote (phase gaz, basse pression) – une seule réaction d'équation :



Espèce chimique	NO(g)	NOBr(g)	Br <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
État initial (qté)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
État courant	$a + 2\xi$	$b - 2\xi$	$d + \xi$	<i>e</i>

- **une équation de réaction** :  $2 \text{NOBr}(\text{g}) = 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$
- **trois équations de conservation** (N,O ; Br ; N<sub>2</sub>) :

$$\begin{cases} \text{O} : & n(\text{NO}) + n(\text{NOBr}) = a + b \\ \text{Br} : & 2n(\text{Br}_2) + n(\text{NOBr}) = 2d + b \\ \text{N}_2 : & n(\text{N}_2) = e \end{cases}$$



## Une astuce...

Pour s'en sortir simplement : introduire  $\text{N}_2$  dans l'équation de la réaction, avec un nombre stœchiométrique nul !

$$0 = \sum_{k=0}^3 \nu_k \text{B}_k \quad \text{avec} \quad \nu_0 = 0 \text{ pour } \text{N}_2$$

soit



Espèce chimique	NO(g)	NOBr(g)	Br <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
État initial (qté)	$a$	$b$	$d$	$e$
État courant	$a + 2\xi$	$b - 2\xi$	$d + \xi$	$e + 0\xi$



De la transformation à la (aux) réaction(s)...  
De la géométrie avant tout  
L'algèbre linéaire au secours du chimiste  
Des difficultés ?  
Une application : « loi » de Hess

Transformation chimique : bilan  
La (les) réaction(s) chimique(s)



## Second exemple – Dissociation thermique de $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$

Système étudié : quantité  $a$  d'iodure d'ammonium solide  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$  chauffé dans un récipient de volume constant, initialement vide.

Observations :

- du solide est toujours présent dans le récipient
- premier temps :  $p$  augmente et se stabilise à  $p_1$
- second temps :  $p$  réaugmente jusqu'à  $p_\infty$  stable

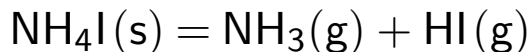
Modélisation par deux régimes successifs :

- établissement progressif d'un premier état final (métastable) :  
équilibre entre  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ ,  $\text{HI}(\text{g})$  et  $\text{NH}_3(\text{g})$
- puis établissement progressif de l'état final (stable) :  
équilibre entre  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ ,  $\text{HI}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{I}_2(\text{g})$  et  $\text{NH}_3(\text{g})$

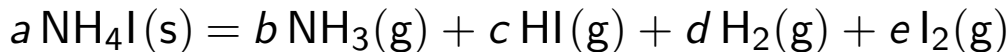


## Première tentative de modélisation...

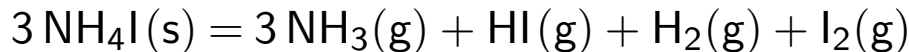
- 1ère transformation, fastoche ( $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HI}$ ) : une réaction chimique unique d'équation



- transformation complète ( $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ ,  $\text{HI}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{I}_2(\text{g})$  et  $\text{NH}_3(\text{g})$ ) : une réaction unique (?) d'équation



soit

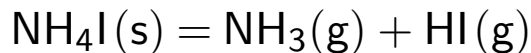


**Eh bien nan...** car aucune relation simple entre pressions partielles (sauf  $p(\text{I}_2) = p(\text{H}_2)$ )...

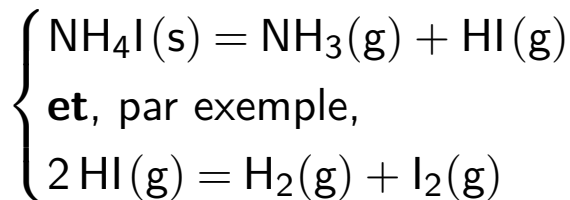


## Modélisation correcte

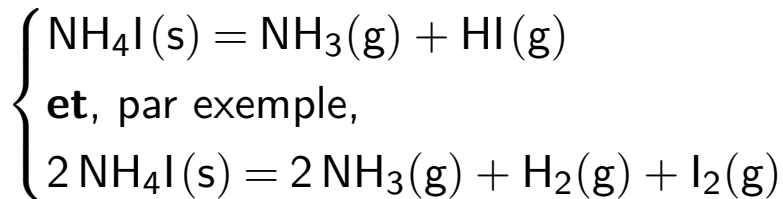
- OK pour la première phase :



- transformation complète : **il faut deux réactions indépendantes**,  
par exemple ayant pour équations :



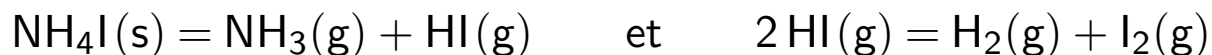
ou, par combinaison linéaire :





# Tableau d'avancement(s)

Avec le premier jeu d'équations



Espèce chimique	$\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HI}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{I}_2(\text{g})$
État initial (qté)	$a$	$0$	$0$	$0$	$0$
État courant	$a - \xi_1$	$\xi_1$	$\xi_1 - 2\xi_2$	$\xi_2$	$\xi_2$

qui redonne la relation précédente sous la forme :

$$n(\text{HI}) = n(\text{NH}_3) - 2n(\text{I}_2)$$



De la transformation à la (aux) réaction(s)...  
De la géométrie avant tout  
L'algèbre linéaire au secours du chimiste  
Des difficultés ?  
Une application : « loi » de Hess

Transformation chimique : bilan  
La (les) réaction(s) chimique(s)

## Et les maths, alors ?



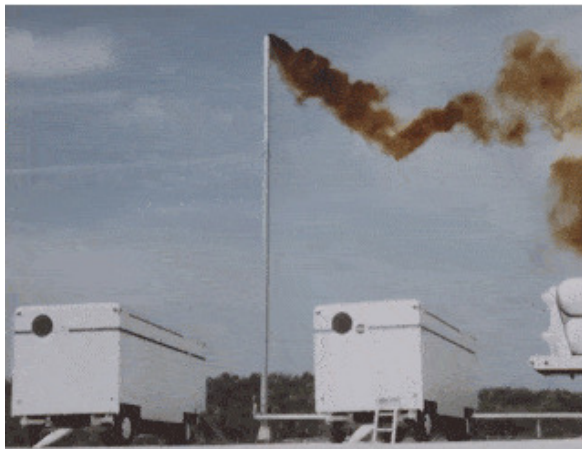
Gotlib



De la transformation à la (aux) réaction(s)...  
De la géométrie avant tout  
L'algèbre linéaire au secours du chimiste  
Des difficultés ?  
Une application : « loi » de Hess

Un exemple simple : dimérisation du dioxyde d'azote  
Exemple plus complexe : Dissociation de  $\text{NOBr(g)}$

## Pour commencer : dimérisation du dioxyde d'azote



$\text{NO}_2$   
(roux, 50 °C)



$\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$   
(roux, 0 °C)



$\text{N}_2\text{O}_4$   
(blanc, -196 °C)

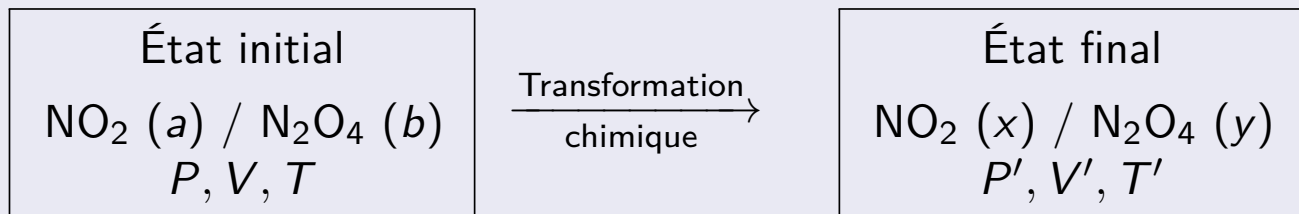
(Crédit : Eframgoldberg, CC BY-SA 3.0)

vidéo Youtube de l'Université Ohio State à l'adresse <https://www.youtube.com/watch?v=ScWBj0hqOLE>



## Dimérisation du dioxyde d'azote (2)

### Bilan de la transformation



### Modélisation classique

Une réaction chimique unique d'équation :  $2 \text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

espèce	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$
quantité initiale	$a$	$b$
quantité courante	$x = a - 2\xi$	$y = b + \xi$



## Dimérisation du dioxyde d'azote (3)

### Conservation de chaque élément

$$\text{N} : n(\text{NO}_2) + 2n(\text{N}_2\text{O}_4) = a + 2b$$

$$\text{O} : 2n(\text{NO}_2) + 4n(\text{N}_2\text{O}_4) = 2a + 4b$$

soit une seule relation :  $x + 2y = a + 2b$

### Adimensionnement, par exemple :

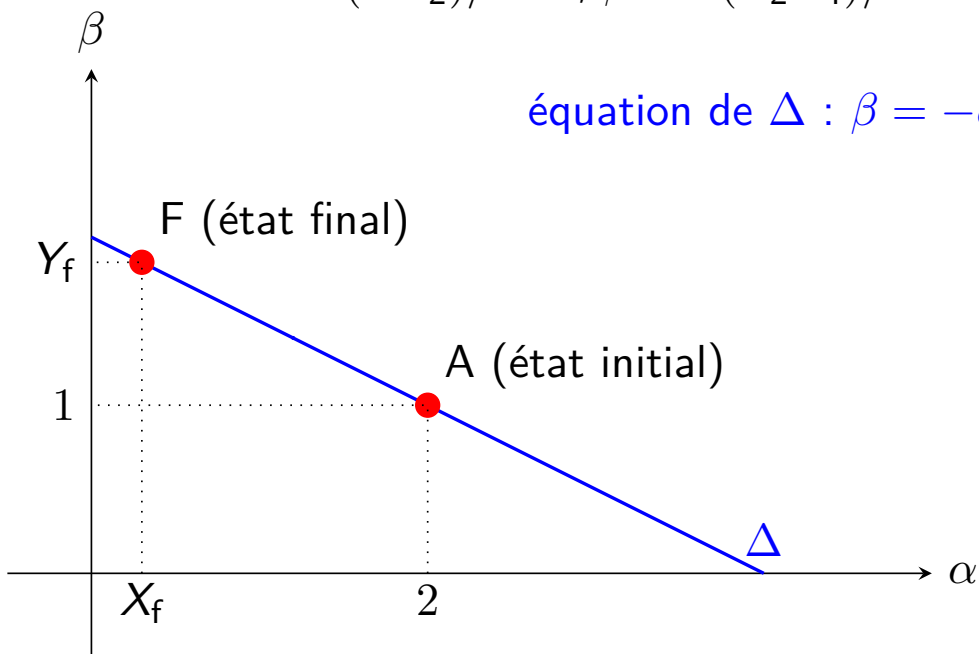
$$\alpha = x / \text{mol} \qquad a = 2 \text{ mol et } b = 1 \text{ mol} \qquad \alpha_0 = 2 \qquad \beta = y / \text{mol} \qquad \beta_0 = 1$$

et  $\beta = -\alpha/2 + 2$



## Dimérisation du dioxyde d'azote (4)

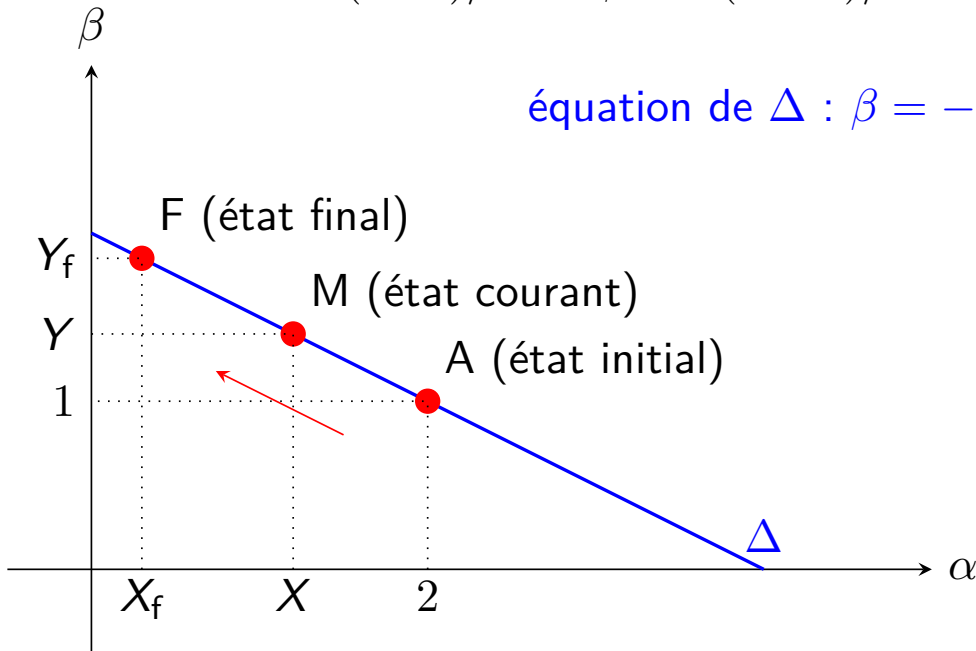
$$\alpha = n(\text{NO}_2) / \text{mol} ; \beta = n(\text{N}_2\text{O}_4) / \text{mol}$$



## Dimérisation du dioxyde d'azote (4)

$$\alpha = n(\text{NO}_2) / \text{mol} ; \beta = n(\text{N}_2\text{O}_4) / \text{mol}$$

équation de  $\Delta$  :  $\beta = -\alpha/2 + 2$



## Et l'on retrouve l'équation de la réaction...

Équation de la droite vectorielle (D) qui dirige la droite ( $\Delta$ ) :

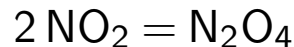
$$\alpha + 2\beta = 0$$

Coordonnées d'un vecteur directeur  $\vec{U}$  de cette droite :  $\begin{pmatrix} -2 \\ 1 \end{pmatrix}$

Tiens, ce sont les nombres stœchiométriques de l'équation de réaction !!



ou, sous la forme plus classique :



# Dissociation de $\text{NOBr}(\text{g})$

## Bilan de la transformation

État initial

$\text{NOBr}(\text{g})$  ( $a$ )

$\text{NO}(\text{g})$  ( $b$ )

$\text{Br}_2(\text{g})$  ( $d$ )

$P, V, T$

Transformation  
→  
chimique

État final

$\text{NOBr}(\text{g})$  ( $x$ )

$\text{NO}(\text{g})$  ( $y$ )

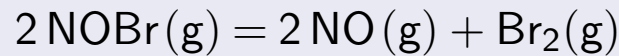
$\text{Br}_2(\text{g})$  ( $z$ )

$P', V', T'$

## Dissociation de NOBr(g) (2)

### Modélisation classique

Une réaction chimique unique d'équation :



espèce	NOBr	NO	Br <sub>2</sub>
quantité initiale	$a$	$b$	$d$
quantité courante	$x = a - 2\xi$	$y = b + 2\xi$	$z = d + \xi$

## Dissociation de NOBr(g) (3)

### Conservation de chaque élément

$$\text{N,O} : n(\text{NO}) + n(\text{NOBr}) = a + b \quad \text{soit} \quad x + y = a + b$$

$$\text{Br} : 2n(\text{Br}_2) + n(\text{NOBr}) = a + 2d \quad \text{soit} \quad x + 2z = a + 2d$$

### Adimensionnons, par exemple :

$$a = b = d = 2 \text{ mol}$$

$$\alpha = x / \text{mol} \quad \beta = y / \text{mol} \quad \gamma = z / \text{mol} \quad \alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = 2$$

ce qui donne

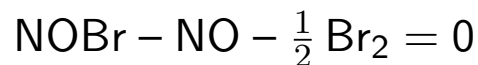
$$\begin{cases} \alpha + \beta = 4 \\ \alpha + 2\gamma = 6 \end{cases}$$

Équation d'une droite dans un espace affine à 3 dimensions,

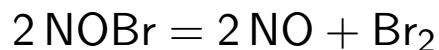
dirigée par une droite vectorielle de vecteur directeur  $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1/2 \end{pmatrix}$



## Et l'on retrouve l'équation de la réaction...



ou, sous une forme plus classique :



# Dissociation thermique du 2,2-diméthylpropane $C(CH_3)_4$

Système fermé, haute température, phase gaz

Au moins quatre espèces chimiques identifiées parmi celles obtenues en début d'évolution (plus de 13 en tout !):

- 2-méthylpropène  $C_4H_8$
- méthane  $CH_4$
- éthane  $C_2H_6$
- dihydrogène  $H_2$

Espèce	$C_5H_{12}$	$C_4H_8$	$CH_4$	$C_2H_6$	$H_2$
Proportion	n.d.	0,50	0,28	0,11	0,11

**Deux** équations de conservation des éléments (C,H),  
**Quatre** inconnues... système très indéterminé!



De la transformation à la (aux) réaction(s)...  
De la géométrie avant tout  
L'algèbre linéaire au secours du chimiste  
Des difficultés ?  
Une application : « loi » de Hess

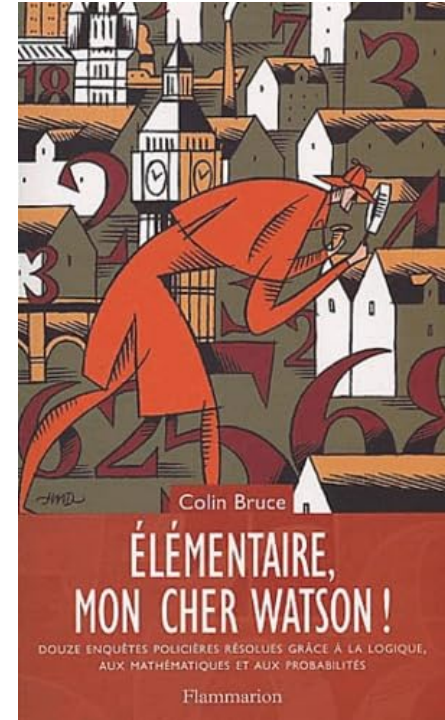
Position du problème

Principe

Mise en œuvre

S'assurer d'une modélisation correcte...

# Comment trouver les équations de réaction indépendantes ?



# Les maths au secours du chimiste !

## Principe

Associer une formule chimique à un vecteur d'un espace vectoriel construit sur le corps  $\mathbb{Q}$  des rationnels...

Une formule chimique  $\iff$  un 118-uplet de rationnels rangés dans l'ordre des  $Z$  croissants

Par exemple :

$$\begin{array}{cccccccccccc} \text{NOBr} \iff \vec{U}_1 & (0 \dots 0 & \mathbf{1} & \mathbf{1} & 0 \dots 0 & \mathbf{1} & 0 \dots 0) \\ & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Z & 1 \dots 6 & \mathbf{7} & \mathbf{8} & 9 \dots 34 & \mathbf{35} & 36 \dots 118 \end{array}$$



# Une formule chimique, un vecteur

Base canonique  $(\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_{118})$ , avec, pour  $1 \leq Z \leq 118$  :

$$\vec{e}_Z \quad (0 \dots 0 \quad \mathbf{1} \quad 0 \dots 0)$$

↓

**Z**

Par exemple :

- pour NOBr :  $\vec{U}_1 = \vec{e}_7 + \vec{e}_8 + \vec{e}_{35}$
- pour NO :  $\vec{U}_2 = \vec{e}_7 + \vec{e}_8$
- pour Br<sub>2</sub> :  $\vec{U}_3 = 2\vec{e}_{35}$



## Simplification...

Le nombre d'éléments chimiques  $E$  dans le système est en général inférieur à 118...

Pour l'ensemble  $\{\text{NOBr}; \text{NO}; \text{Br}_2\}$  en phase gaz :  $E = 3$

On se limite au sous-espace vectoriel de dimension  $E$  engendré par les vecteurs  $\vec{e}_7, \vec{e}_8, \vec{e}_{35}$

Renomés en  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3 \dots$

Dans cette base :

$$\text{NOBr} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} ; \text{NO} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \text{Br}_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$



# Un système chimique $\iff$ une application linéaire !

## Bilan de la transformation

État initial

$\text{NOBr(g)} (a)$

$\text{NO(g)} (b)$

$\text{Br}_2(\text{g}) (d)$

$P, V, T$

Transformation  
 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$   
chimique

État final

$\text{NOBr(g)} (x)$

$\text{NO(g)} (y)$

$\text{Br}_2(\text{g}) (z)$

$P', V', T'$

## Conservation des éléments

$$\begin{cases} x + y = a + b \\ x + y = a + b \\ x + 2z = a + 2d \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a + b \\ a + b \\ a + 2d \end{pmatrix}$$



## Matrice / application linéaire associées au système

Matrice associée au système : 
$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

« constituée » des trois vecteurs colonnes associées aux trois espèces :

$$\text{NOBr} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} ; \text{NO} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \text{Br}_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

Associée à une application linéaire  $f$  de l'espace vectoriel  $\mathbb{Q}^3$  – muni de sa propre base canonique – dans  $\mathbb{Q}^3$  muni de la base canonique  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$



# Principe de la résolution

Solution générale d'un système linéaire de  $m$  équations ( $m$  éléments) à  $p$  inconnues ( $p$  espèces) : somme

- d'une solution particulière
- de la solution générale du système linéaire homogène associé

# Dissociation de NOBr

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a + b \\ a + b \\ a + 2d \end{pmatrix}$$

Solution particulière (pas d'évolution) :  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ d \end{pmatrix}$



# Dissociation de NOBr

Solution générale du système homogène associé :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

## Principe

Résoudre ce système  $\iff$  déterminer le noyau de l'application linéaire associée (s.e.v. de  $\mathbb{Q}^3$ )



## Et l'on invoque le théorème du rang...

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Système indéterminé, de rang  $c = 2$  (au moins un déterminant  $2 \times 2$  non nul)

### Théorème du rang

Si  $E$  et  $F$  sont deux espaces vectoriels de dimension finie,  
si  $f : E \rightarrow F$  est une application linéaire,

$$\text{alors } \dim(E) = \text{rg}(f) + \dim(\text{Ker}(f))$$



## Ici le noyau est une droite vectorielle

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Ici  $\text{rg}(f) = c = 2$        $\dim(E) = p = 3$  (nb d'espèces chimiques)

Donc  $\dim(\text{Ker}(f)) = p - c = 1$  :  $\text{Ker}(f)$  est une **droite vectorielle**

$$\vec{U} \in \text{Ker}(f) \text{ ssi } \vec{U} = \lambda \vec{V} \text{ avec } \vec{V} \begin{pmatrix} -2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$



et l'on retrouve l'équation de réaction !

$$\text{Or } \vec{V} \in \text{Ker}(f) \text{ soit } \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

qui s'écrit matriciellement :

$$-2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

soit  $-2 \text{NOBr} + 2 \text{NO} + \text{Br}_2 = 0$  ou  $2 \text{NOBr} = 2 \text{NO} + \text{Br}_2$



# Nombre de constituants indépendants

Retour à la chimie...

Les trois vecteurs (donc les trois espèces chimiques) NOBr, NO et Br<sub>2</sub> sont liés

La dimension du noyau de  $f$  (matrice des espèces) donne le nombre  $R$  de réactions indépendantes nécessaires à la description du système.

Ici, seulement **deux constituants indépendants**

Plus généralement,  $c = p - R$ ,  $R$  nombre d'équations de réaction indépendantes ou dimension du noyau de  $f$ ).

C'est le critère de Brinkley (1946).



# Retour sur la dissociation thermique de $C(CH_3)_4$

Cinq espèces chimiques identifiées, deux éléments H et C :

$$\begin{array}{ccccc} C_5H_{12} & C_4H_8 & CH_4 & C_2H_6 & H_2 \\ \hline \begin{pmatrix} 12 \\ 5 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 8 \\ 4 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 4 \\ 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 6 \\ 2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

Matrice de l'application linéaire  $f$  de  $\mathbb{Q}^5$  vers  $\mathbb{Q}^2$  associée :

- à  $m = 2$  lignes (2 éléments)
- et  $p = 5$  colonnes (5 espèces)

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} 12 & 8 & 4 & 6 & 2 \\ 5 & 4 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$



# Détermination des réactions indépendantes (et de leurs équations)

On résout l'équation matricielle :

$$\begin{pmatrix} 12 & 8 & 4 & 6 & 2 \\ 5 & 4 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \\ r \\ s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Système de rang  $c = 2$  donc  $\dim(\text{Ker}(f)) = p - c = 3$

Trois équations linéairement indépendantes sont nécessaires et suffisent à la description de l'évolution du système



## Base du noyau de $f$

Ce qui donne, tous calculs faits :

$$\begin{cases} u = -w - r - s \\ v = w + \frac{3}{4}r + \frac{5}{4}s \end{cases}$$

Une base de  $\text{Ker}(f)$  (parmi tant d'autres...) :

$$\vec{U}_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{U}_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ 3/4 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{U}_3 = \begin{pmatrix} -1 \\ 5/4 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$



## La première équation

Via  $\vec{U}_1 \in \text{Ker}(f)$  soit  $f(\vec{U}_1) = \vec{0}$  ou encore :

$$\begin{pmatrix} 12 & 8 & 4 & 6 & 2 \\ 5 & 4 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad -\begin{pmatrix} 12 \\ 5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 8 \\ 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 4 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

soit, chimiquement :  $-\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_4 = 0$

ou, plus classique :  $\text{C}_5\text{H}_{12} = \text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_4$



## La deuxième...

$$\text{Via } \vec{U}_2 \in \text{Ker}(f) : \begin{pmatrix} 12 & 8 & 4 & 6 & 2 \\ 5 & 4 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 3/4 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ou

$$-\begin{pmatrix} 12 \\ 5 \end{pmatrix} + \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 8 \\ 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 6 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

soit, chimiquement :  $-C_5H_{12} + \frac{3}{4}C_4H_8 + C_2H_6 = 0$

ou, plus classique :  $4C_5H_{12} = 3C_4H_8 + 4C_2H_6$



## Et la troisième...

$$\text{Via } \vec{U}_3 \in \text{Ker}(f) : \begin{pmatrix} 12 & 8 & 4 & 6 & 2 \\ 5 & 4 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 5/4 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ou

$$-\begin{pmatrix} 12 \\ 5 \end{pmatrix} + \frac{5}{4} \begin{pmatrix} 8 \\ 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 6 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

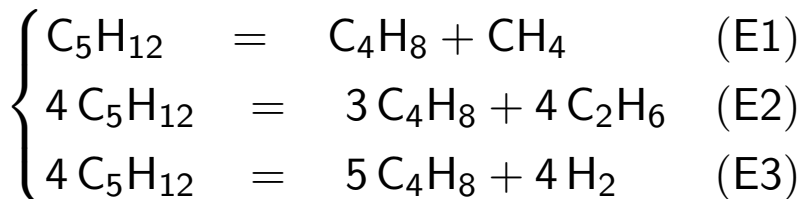
soit, chimiquement :  $-C_5H_{12} + \frac{5}{4} C_4H_8 + H_2 = 0$

ou, plus classique :  $4 C_5H_{12} = 5 C_4H_8 + 4 H_2$

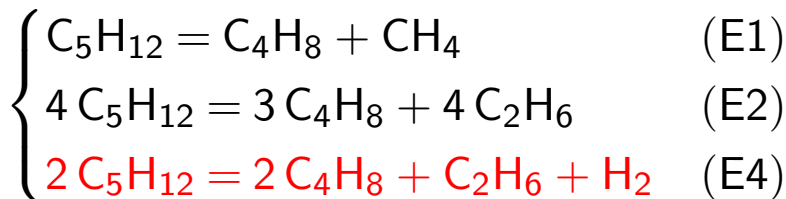


## Deux jeux d'équations indépendantes (au moins...)

Un premier :



ou, avec (E4) =  $\frac{1}{4} \times (\text{E2}) + \frac{1}{4} \times (\text{E3})$  :





## Exemple : Dissociation thermique de l'éthanal

Transformation étudiée :

- chauffage à haute température de l'éthanal  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$
- en phase gazeuse
- à très faible avancement

Limitation aux produits dits primaires – vitesse initiale de formation non nulle :

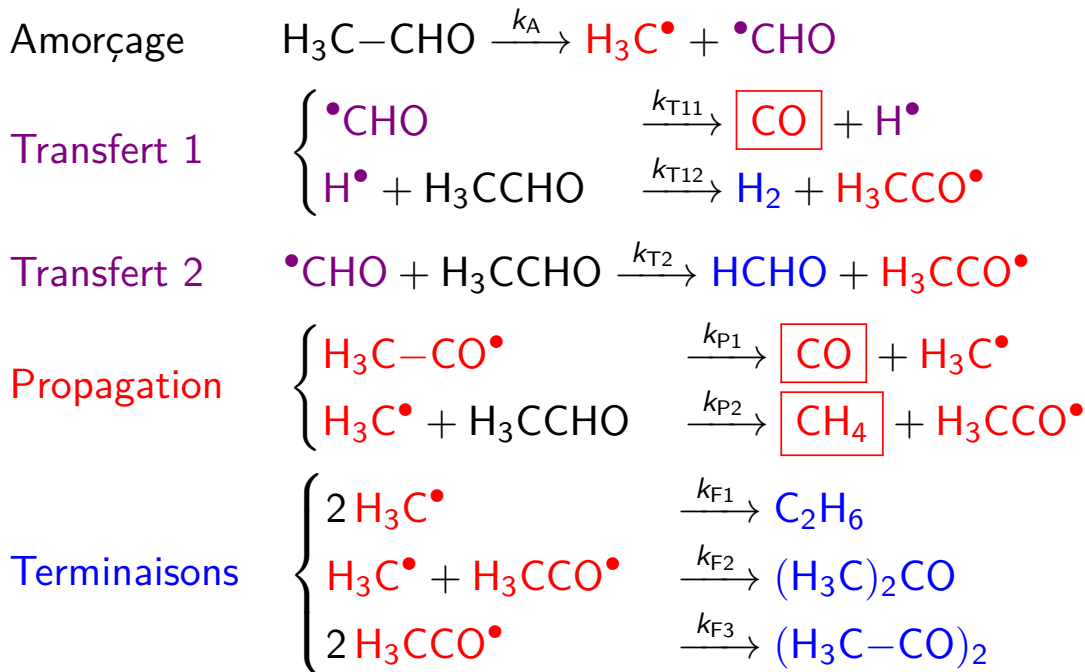


Mécanisme radicalaire à séquence fermée (en chaîne...) :

- avec formation des **produits principaux**  
*via la propagation*
- avec formation des **produits mineurs**  
*via amorçage, transferts et terminaisons*



# Mécanisme (à faible avancement)



# Recherche des réactions décrivant l'évolution

Méthode systématique :

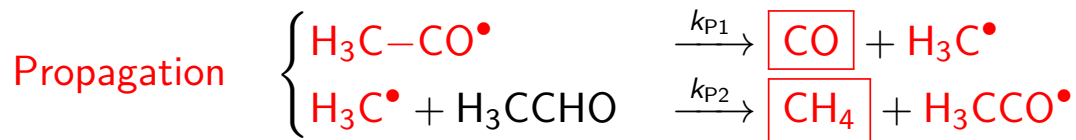
- pour la formation des **produits principaux** : sommer les étapes de la (des) **propagation(s)**
- pour la formation des **produits mineurs** : éliminer les radicaux entre amorçage, **transferts**, **une étape de propagation** (si nécessaire) et **terminaisons**

A priori :

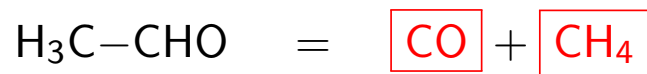
- **une réaction** conduisant aux **produits principaux**  
(une propagation)
- **au maximum six réactions** conduisant aux **produits mineurs**  
(un amorçage fois **deux transferts** fois **trois terminaisons**)



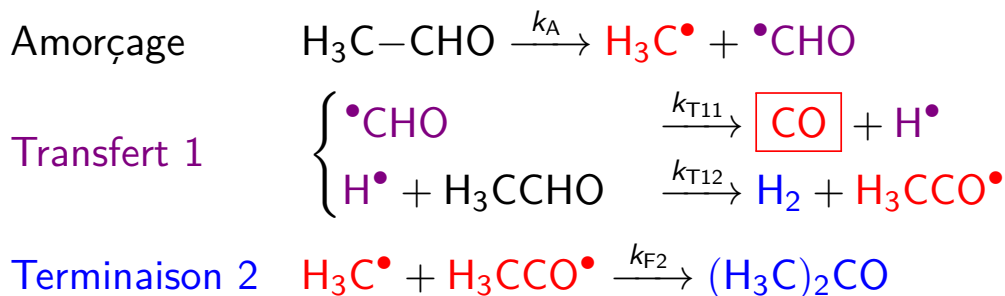
# Réaction principale



D'où l'équation de la réaction principale :



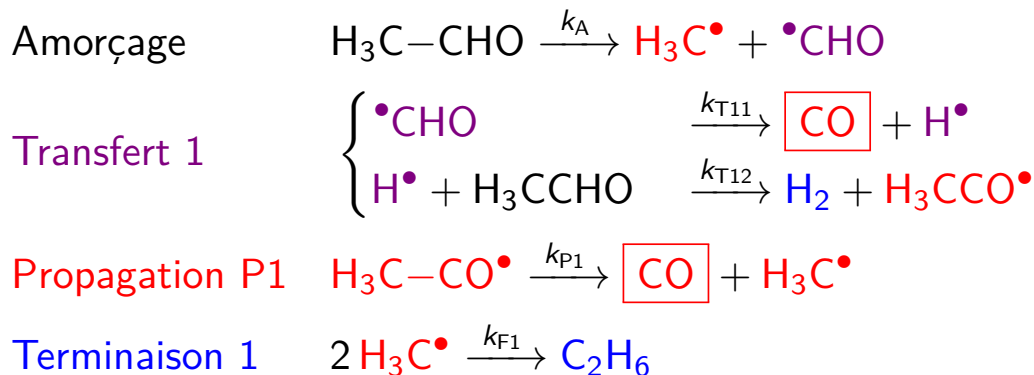
## Première réaction mineure



D'où l'équation de la première réaction mineure :



## Une deuxième réaction mineure

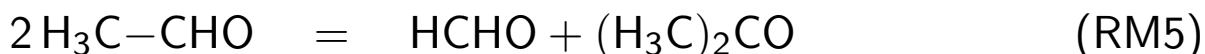
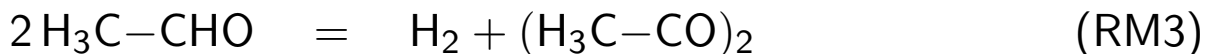
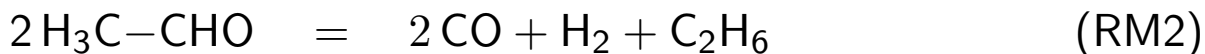
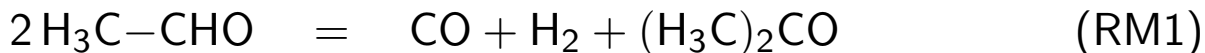


D'où l'équation de la deuxième réaction mineure :



## Les équations de toutes les réactions ainsi obtenues

Et ainsi de suite... sept réactions dont six mineures, d'équation :



**Mais...** sont-elles indépendantes ?



# Critère de Brinkley



Matrice associée :

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} 4 & 4 & 0 & 2 & 6 & 2 & 6 & 6 \\ 2 & 1 & 1 & 0 & 2 & 1 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

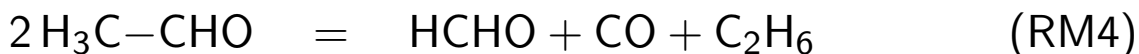
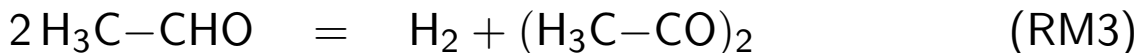
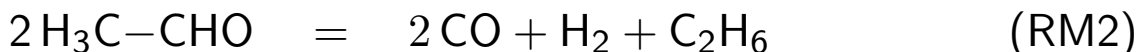
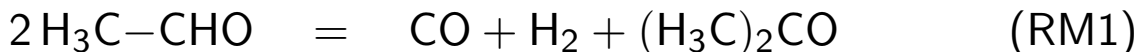
$$\text{Or } \mathcal{D} = \begin{vmatrix} 2 & 6 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 4 \text{ donc } \text{rg}(\mathcal{A}) = 3 \text{ et}$$

$\dim(\text{Ker})(f) = R = 8 - 3 = 5$  : cinq équations indépendantes !



## Les 5 premières ? Critère de Jouguet (1921)

Au hasard (!), la RP et les 4 premières RM :



Pour vérifier l'indépendance : critère de Jouguet (1921)

### Critère de Jouguet

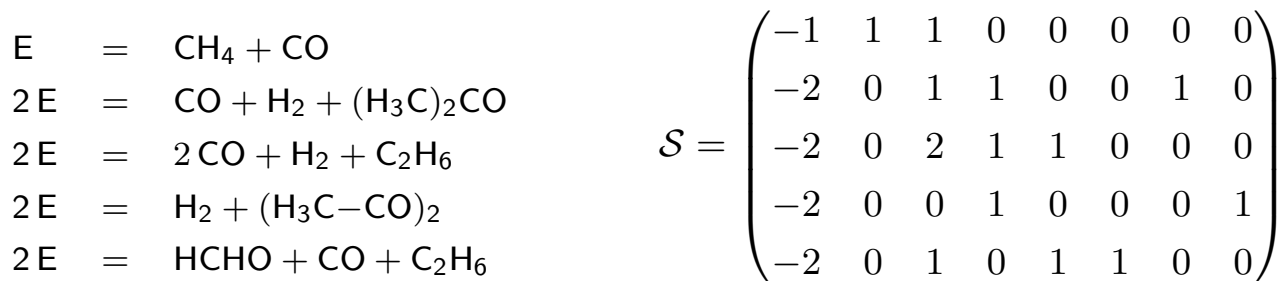
$R$  équations sont indépendantes si et seulement si le rang de la matrice  $S$  des nombres stœchiométriques est égal à  $R$ .



# Allons-y !



Matrice  $\mathcal{S}$  des nombres stœchiométriques :



Pour trouver le rang de  $\mathcal{S}$ , mettre la matrice sous forme échelonnée par manipulation des lignes et/ou des colonnes (permutations, combinaisons linéaires).



# Rang de la matrice

## Rang de la matrice

Le rang de la matrice est égal au nombre de lignes (colonnes) non nulles dans sa forme échelonnée.

$$\text{rg} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -2 & 0 & 2 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \text{rg} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

$$\text{rg}(\mathcal{S}) = \text{rg} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

$$= \text{rg} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

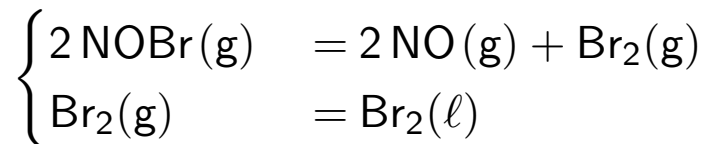
Un déterminant  $5 \times 5$  non nul donc  $\text{rg}(\mathcal{S}) = 5$  : les 5 réactions sont indépendantes, ouf! (C'était prévisible, pourquoi?)





## Et les solutions !

- **Espèces chargées ?** Ajouter à la base canonique un 119<sup>e</sup> vecteur de numéro atomique  $Z = 0$  qui représente l'électron et ajouter une coordonnée à chaque vecteur-espèce avec le nombre de charge
- **Une espèce chimique existe sous deux états physiques ?** Ajouter une réaction « physique » par espèce de ce type (indépendante des précédentes). Par exemple :



- **Une espèce existe sous deux isomères ?** Ajouter une réaction d'isomérisation par isomère (indépendantes des précédentes)



## Historique rapide (1840)

Étude « calorimétrique » de mélanges  
en différentes proportions

- eau / acide sulfurique
- solutions d'acide sulfurique / solution d'ammoniac

par mesure du transfert thermique

*» Une combinaison ayant eu lieu, la quantité de chaleur dégagée est constante, soit que la combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu indirectement et à différentes reprises.*

*» Si l'on sature une base par l'acide sulfurique, on trouve qu'un acide plus fort dégage plus de chaleur qu'un acide plus faible; mais, qu'on ajoute à la chaleur dégagée par l'acide plus faible, la quantité de chaleur dégagée par l'eau, pour le ramener à cet état de dilution, et l'on aura un nombre constant.*



Germain Henri Hess  
1802 – 1850  
Chimiste suisse

(Crédit Wikipedia)



## « Loi » de Hess

### Relation de Hess

L'enthalpie standard d'une réaction est la somme – pondérée par les nombres stœchiométriques des espèces – des enthalpies standard de formation desdites espèces.

Pour la réaction d'équation  $0 = \sum_k \nu_k B_k$  :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H^\circ(B_k)$$

REMARQUE : on a aussi

$$\Delta_r G^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f G^\circ(B_k)$$



## Plus généralement...

### Relation de Hess généralisée

Si une équation (E) de réaction est combinaison linéaire de plusieurs équations ( $E_k$ ), toute grandeur standard pour (E) suit la même combinaison linéaire :

$$\text{si } (E) = \sum_k a_k (E_k) \quad \text{alors} \quad \Delta_r X^\circ = \sum_k a_k \Delta_r X^\circ (E_k)$$

## Position du problème...

Système :  $q$  espèces chimiques  $B_k$  constituées de  $p$  éléments

Température  $T$  fixée

Soit la réaction d'équation (E) 
$$0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$$

Équations ( $F_k$ ) des réactions de formation des  $B_k$  : 
$$\sum_{j=1}^p f_{kj} E_j = B_k$$

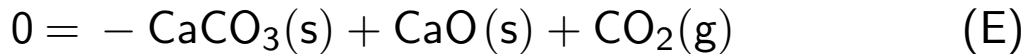
avec  $E_j$  : élément chimique de numéro atomique  $Z = j$  pris dans son état standard de référence à la température  $T$

Première étape : montrer que 
$$(E) = \sum_{k=1}^q \nu_k (F_k)$$

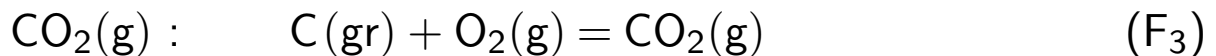
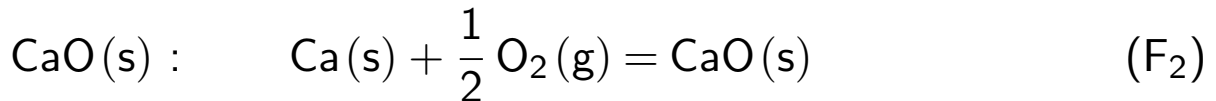
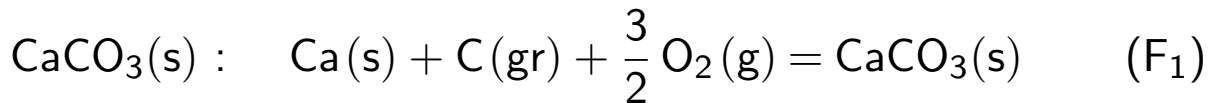




# L'équation est comb. lin. des équations de formation



D'où les équations des réactions de formation des espèces :



et, de manière évidente :

$$(\text{E}) = -(\text{F}_1) + (\text{F}_2) + (\text{F}_3)$$



# Vecteurs associés aux espèces (exemple)

Dans la base canonique de  $\mathbb{Q}^3$  :

C	O	Ca	CO <sub>3</sub> Ca	OCa	CO <sub>2</sub>
$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$

Pas adapté... on change de base : (C,O,Ca)  $\longrightarrow$  (C,O<sub>2</sub>,Ca)

Dans la nouvelle base :

C	O <sub>2</sub>	Ca	CO <sub>3</sub> Ca	OCa	CO <sub>2</sub>
$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 3/2 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\vec{b}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\vec{b}_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$



## Plus généralement...

États standard de référence des éléments chimiques :

- en général : corps simple dans son état le plus stable, à  $T$  et  $p^\circ$   
 $\implies$  donc dépend de  $T$  !
- pour C : carbone graphite hexagonal, à  $p^\circ$  mais  $\forall T$
- pour H, N, O, F et Cl :  $X_2$  pur, gaz parfait sous  $p^\circ \forall T$

Donc passage de la base canonique de  $\mathbb{Q}^p$  à la nouvelle base :

$$\{\vec{u}_j\} = (\text{H}_2, \text{He}, \text{Li}, \text{Be}, \text{B}, \text{C}, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{F}_2, \text{Ar}, \dots, \text{S}, \text{Cl}_2, \text{Ne}, \dots)$$



# Équations chimiques et équations vectorielles

( $q$  espèces chimiques,  $p$  éléments chimiques dans leur E.S.R)

Équations chimiques      Équations vectorielles

$$(E) : \quad 0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$$

$$\vec{0} = \sum_{k=1}^q \nu_k \vec{b}_k$$

$$(F_k) : \quad \sum_{j=1}^p f_{kj} E_j = B_k$$

$$\vec{b}_k = \sum_{j=1}^p f_{kj} \vec{u}_j$$

et, par conséquent : 
$$\vec{0} = \sum_{j=1}^p \left( \sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} \right) \vec{u}_j$$

Mais  $\{\vec{u}_j\}$  est une famille libre donc

$$\forall j : \sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} = 0$$



## Premier résultat

$$(F_k) : \sum_{j=1}^p f_{kj} E_j = B_k$$

$$(E) : 0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$$

Formons la combinaison linéaire des équations  $F_k : \sum_{k=1}^q \nu_k (F_k)$  qui s'écrit :

$$\sum_{k=1}^q \nu_k \left( \sum_{j=1}^p f_{kj} E_j \right) = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$$

soit

$$0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k \quad \text{puisque} \quad \forall j, \sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} = 0 \quad \text{CQFD}$$



## « Loi » de Hess

$$(F_k) : \sum_{j=1}^p f_{kj} E_j = B_k$$

$$(E) : 0 = \sum_{k=1}^q \nu_k B_k$$

Pour (E) :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{k=1}^q \nu_k H^\circ(B_k)$$

Pour (F<sub>k</sub>) :

$$\Delta_f H_k^\circ = H^\circ(B_k) - \sum_{j=1}^p f_{kj} H_j^\circ$$

$$\text{soit } H^\circ(B_k) = \Delta_f H_k^\circ + \sum_{j=1}^p f_{kj} H_j^\circ$$

et, finalement :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H_k^\circ + \underbrace{\sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^q \nu_k f_{kj} H_j^\circ}_{=0}$$

CQFD



Merci de m'avoir suivi jusque là...



## Bibliographie et sitographie

Émile JOUGUET, *Journal de l'École polytechnique de Paris*, 21 (1921), p 61 et suivantes, accessible sur Gallica à l'url

<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k433652p>

Stuart R. BRINKLEY, *J. Chem Phys*, volume 14, N°9, 1946, p 533-534 ; volume 15, N°2, 1947, p 107-110

Gérard SCACCHI, *B.U.P.*, juin 1991, N° 735, p 961-976

André GILLES, *B.U.P.*, octobre 1999, N° 817, p 1503-1516

Robert A. ALBERTY, *J. Chem. Educ.* 1991, 68, N°12, p 984. DOI 10.1021/ed068p984

Pierre AZAY et Guy-Marie CÔME, *l'Actualité chimique*, septembre 1983, p 33-37

Germain H. HESS, *Comptes-rendus hebdomadaires de l'Académie des sciences*, 1840, volume 102, p 759-763, accessible sur Gallica à l'url

<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k29690>

Ronald W. MISSEN et William R. SMITH, Chemical Reaction Stoichiometry (CRS) : A Tutorial, [http://www.chemical-stoichiometry.net/CRS\\_tut.pdf](http://www.chemical-stoichiometry.net/CRS_tut.pdf)

Julien LALANDE, *Tangente Hors-série N° 43, Mathématiques et chimie*, p 112-117

