



HAL
open science

Description continue d'un mélange réactif

Roger Prud'Homme

► **To cite this version:**

Roger Prud'Homme. Description continue d'un mélange réactif. Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences B, 1978. hal-02004810

HAL Id: hal-02004810

<https://hal.science/hal-02004810>

Submitted on 4 Apr 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Description continue d'un mélange réactif

par

Roger PRUD'HOMME

Présenté par W. FISZDON le 14 mars, 1978

Summary. A method of analysis describing chemical mixtures as a continuum is proposed. The chemical species are taken there as vectors of the R^L space with a basis formed by the chemical elements. The chemical composition is then introduced as a function and the conservation law of the elements appears as the invariant form of a multiple integral. The chemical reactions are also defined as functions. Certain particular reactions, such as the formation of a new species from the corresponding elements, are introduced as distributions.

1. Introduction. Lorsque l'on a affaire à un mélange chimique complexe de N espèces, il est d'usage de considérer, comme variables internes le décrivant, les N compositions chimiques.

Dans certains cas, une description fine de la composition chimique du mélange n'est pas nécessaire en elle-même, mais sert uniquement au calcul de grandeurs globales telles que l'énergie, la quantité de mouvement ou la masse globale, ce qui conduit à la connaissance de l'impulsion spécifique d'une fusée, au coefficient de traînée d'un corps de rentrée, à la vitesse d'ablation d'une paroi ou au rendement d'un réacteur chimique.

Les considérations développées ici partent de l'idée*) qu'il doit être possible de décrire un mélange chimique par une seule fonction ayant des propriétés particulières. Les propriétés de cette fonction sont d'abord établies en partant des compositions chimiques. Les résultats obtenus sont en quelque sorte contrôlés en utilisant une distribution ayant les mêmes propriétés que la fonction précédente, ce qui permet de retrouver la description discrète.

2. L'ensemble des espèces chimiques

Une espèce j est, d'une manière classique, caractérisée par le nombre d'atomes de chaque élément l qui la constitue.

On peut considérer également que l'espèce j est un vecteur J d'un espace vectoriel à L dimensions, dont une base est constituée par les vecteurs I représentant les éléments chimiques [1] [2].

*) Remarquons qu'en mécanique, le fait de considérer des ensembles discrets de molécules comme des milieux continus procède d'une idée voisine.

j_i étant le nombre d'atomes de l'élément i contenus dans la molécule j , nous avons:

$$(1) \quad j = \sum_{i=1}^L j_i \mathbf{1}_i.$$

Cependant, du fait que les composantes j_i doivent être obligatoirement des entiers, l'ensemble des espèces j ne constitue pas un espace vectoriel, mais plutôt un module. En l'absence d'ionisation, les entiers j_i sont même obligatoirement positifs.

3. La composition chimique

3.1. Conservation des éléments. Comme dans la théorie discrète, un mélange chimique (E) (nous le désignons par la même lettre que l'ensemble d'espèces chimiques car nous n'envisageons en fait que des mélanges) sera caractérisé par les nombres d'atomes grammes des éléments qui le constituent. Chacun de ces nombres peut être sans inconvénient associé à chaque vecteur de base $\mathbf{1}$ les \mathcal{N}_i étant les composantes du vecteur composition brute N . Dans la théorie discrète, la conservation des éléments s'exprime par les L équations:

$$(2) \quad \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} n_j = \mathcal{N}_i$$

α_{ij} étant le nombre d'atomes i contenus dans une molécule d'espèce j , n_j étant le nombre de moles de l'espèce j contenues dans l'unité de masse du mélange de N espèces. Dans la théorie continue, la composition chimique est décrite par une fonction $n(\mathbf{j})$ et la loi de conservation des éléments devient:

$$(3) \quad \int_{(E)} n(\mathbf{j}) \mathbf{j} dj = \mathcal{N}$$

en désignant par dj l'élément de volume de (R^L) (on a $dj = dj_1 \dots dj_L$) et par le signe \int l'intégrale multiple correspondante.

3.2. Masse molaire. Si \mathcal{M}_i désigne la masse molaire de l'élément chimique i , nous aurons:

$$(4) \quad \sum_{i=1}^L \mathcal{M}_i \mathcal{N}_i = 1$$

en considérant une masse unité de mélange.

On en déduit une pondération de l'espace (R^L), chaque vecteur \mathbf{j} ayant une masse $\mathcal{M}_{(j)}$ associée, appelée masse molaire de l'espèce \mathbf{j} . La relation:

$$(5) \quad \mathcal{M}_{(j)} = \sum_{i=1}^L j_i \mathcal{M}_i$$

définit alors la masse molaire de l'espèce \mathbf{j} .

D'après la définition de la masse molaire (5) et d'après les relations (3) et (4) nous déduisons que:

$$(6) \quad \int_{(E)} M_{(j)} n(j) dj = 1.$$

3.3. *Ecart de composition.* Si $n_1(j)$ et $n_2(j)$ sont deux fonctions satisfaisant l'égalité (2), leur différence $\Delta n(j) = n_2(j) - n_1(j)$ satisfait à la propriété:

$$(7) \quad \int_{(E)} \Delta n(j) dj = 0,$$

qui présente un caractère de généralité plus grand que (3).

La composition chimique d'un mélange peut donc être décrite par la somme d'une fonction particulière $n_1(j)$, satisfaisant la relation (3) pour une composition brute donnée N et d'une fonction $\Delta n(j)$, satisfaisant la relation générale (7).

Nous n'analyserons pas, à ce stade de l'étude, les propriétés de l'ensemble des fonctions $\Delta n(j)$ satisfaisant à la relation précédente. Nous désignerons $\Delta n(j)$ sous le nom d'écart de composition. La différentielle $dn(j)$ de la composition chimique vérifie également l'équation (7).

3.4. *Nombre total de moles.* Le nombre de moles total n du mélange (E) est égal à l'intégrale:

$$(8) \quad n = \int_{(E)} n(j) dj$$

3.5. *Grandeurs décrivant la composition chimique.* Nous avons choisi un peu arbitrairement de décrire la composition chimique du mélange (E) en prenant les nombres de moles contenus dans une masse donnée de mélange. On peut aussi introduire:

—la fraction molaire $x(j) = n(j)/n$ qui est telle que:

$$(9) \quad \int_{(E)} x(j) dj = 1,$$

—la concentration volumique:

$$(10) \quad C(j) = \rho n(j),$$

où ρ est la masse volumique moyenne.

4. Changement de base dans l'espace des compositions

4.1. *Formules de changement base.* Désignons par (A) une première base de (\mathbb{R}^L) et par (B) une seconde base. Le vecteur j_A représentera l'espèce chimique exprimée dans la première base, le vecteur j_B cette même espèce exprimée dans la seconde base. La matrice de changement de base étant D , et son déterminant associé étant non nul, les vecteurs j_A et j_B vérifient alors les relations:

$$(11) \quad j_A = D j_B$$

Le changement de base ne présente donc aucune difficulté particulière quant aux espèces chimiques. Il en est de même pour les concentrations brutes puisque la conservation des éléments doit être garantie:

$$(12) \quad \mathcal{N}_A = \bar{D} \mathcal{N}_B$$

Cependant, la fonction $n_A(j_A)$ désignant la composition chimique dans la base (A) sera modifiée par le changement de base:

$$(13) \quad n_B(j_B) = \det(D) n_A(D j_B)$$

4.2. *Compatibilité avec la notion de masse molaire.* On constate que cette manière d'envisager le changement de base est compatible avec la notion de masse molaire. On a en effet:

$$(14) \quad \mathcal{M}_A(j_A) = \mathcal{M}_B(j_B).$$

5. Exemples de compositions continues et discontinues

5.1. *Composition du type puissance.* On peut envisager une multitude de compositions continues. Il restera à déterminer les plus utilisables pour les applications. Pour le mélange à un seul élément, des compositions de la forme:

$$(15) \quad \begin{aligned} n(j) &= j^p (1-j)^q, & j \in [0, 1], \\ n(j) &= 0, & j \notin [0, 1], \end{aligned}$$

avec p et q plus grands que l'unité, peuvent être intéressantes car elles permettent d'obtenir des formes variées.

5.2. *Composition du type Dirac.* $f(x)$ et $\varphi(x)$ étant deux fonctions au sens classique, on peut définir le produit scalaire:

$$(16) \quad \langle f, \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \varphi(x) dx.$$

Cette notion de produit scalaire permet d'envisager d'autres êtres mathématiques que les fonctions. Prenons pour $\varphi(x)$ un élément de l'espace $(D)^*$, la relation (16) permet de définir une distribution attachée à la fonction f comme l'application de l'espace D sur C , déterminée par le second membre.

Plus généralement, la distribution de Dirac est définie par:

$$(17) \quad \langle \delta_\alpha, \varphi \rangle = \varphi(\alpha),$$

α étant un nombre réel.

La distribution de Dirac permettant de passer du discret au continu sera donc définie dans un espace à L dimensions par:

$$(18) \quad \langle \delta_j^q(j), \varphi(j) \rangle = \varphi(j^q).$$

la définition, portant sur le produit scalaire, étant étendue au cas d'un espace à L dimensions [3].

*) L'espace D est, par définition, l'espace vectoriel des fonctions φ , à valeurs complexes, indéfiniment dérivables, nulles en dehors d'un intervalle borné.

Remarque. Dans ce qui suit, nous utiliserons fréquemment la notation $\delta(i, j)$ pour désigner $\delta i(j)$.

6. Description de l'équilibre chimique

6.1. Réaction chimique

6.1.1. Par définition, une réaction chimique est une fonction $a(j)$ définie dans l'espace des compositions et vérifiant la même relation (7) que l'écart de composition $\Delta n(j)$:

$$(19) \quad \int_{(E)} a(j) j dj = \langle a(j), j \rangle = 0.$$

6.1.2. Cette définition peut être étendue aux distributions. En particulier, nous définissons la réaction de formation de l'espèce i à partir de la distribution de Dirac.

En désignant par i_i la coordonnée du vecteur i dans une base constituée d'éléments, la réaction de formation $a(i, j)$ de l'espèce chimique i est égale à:

$$(20) \quad a(i, j) = \delta(i, j) - \sum_{l=1}^L i_l \delta(l, j).$$

La distribution définie par l'équation (20) vérifie bien la relation (19).

6.1.3. La relation de définition (19) est compatible avec la description discrète des mélanges chimiques. Pour un vecteur réaction de composantes:

$$a_{j_1}, a_{j_2}, \dots, a_{j_N},$$

on a, dans la description discrète,

$$(21) \quad a(j) = \sum_{q=1}^N a_{j_q} \delta(j, j_q),$$

ce qui montre ici encore la correspondance entre les deux descriptions.

6.1.4. $\mathcal{A}(j)$ étant une fonction linéaire de j , on a:

$$(22) \quad \langle a(j), \mathcal{A}(j) \rangle = 0$$

cette relation indiquant la conservation de la masse lors des réactions chimiques.

6.1.5. Dans la description discrète, un vecteur réaction chimique quelconque peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de vecteurs réactions de base, tels les vecteurs réactions de formation des espèces chimiques. La propriété analogue de la théorie continue consiste à dire que toute fonction $b(j)$ définie sur l'ensemble (E) des espèces engendre une fonction réaction chimique $a(j)$ telle que:

$$(23) \quad a(j) = \langle a(i, j), b(i) \rangle,$$

où $a(i, j)$ désigne la réaction de formation de l'espèce i .

On démontre aussi aisément que:

$$(24) \quad a(\mathbf{j}) = \langle a(\mathbf{i}, \mathbf{j}), a(\mathbf{i}) \rangle,$$

$a(\mathbf{i})$ étant une fonction réaction donnée, ce qui prouve que toute réaction peut être définie de cette manière [4].

Par exemple, la composition chimique définit une réaction:

$$(25) \quad a(\mathbf{j}) = \langle a(\mathbf{i}, \mathbf{j}), n(\mathbf{i}) \rangle.$$

6.2. Équilibre chimique. Limitons-nous aux mélanges dans lesquels le potentiel chimique d'une espèce j quelconque est indépendant des concentrations des autres espèces. Autrement dit: $\mu(\mathbf{j})$ ne dépend pas de $x(\mathbf{i})$ lorsque $\mathbf{i} \neq \mathbf{j}$.

Dans la description discrète, le potentiel chimique molaire μ_j d'une espèce chimique donnée est fonction des paramètres externes (pression et température par exemple) et de la fraction molaire de cette espèce:

$$(26) \quad \mu_j = \mu_j(T, p, x_j), \quad j = 1, \dots, N.$$

Dans la description continue, l'indice j disparaît pour faire place au vecteur \mathbf{j} désignant l'espèce et le potentiel chimique $\mu(\mathbf{j})$ devient:

$$(27) \quad \mu(\mathbf{j}) = \mu(\mathbf{j}; T, p, x(\mathbf{j})).$$

Par définition, une réaction chimique $a(\mathbf{j})$ est en équilibre si:

$$(28) \quad \langle a(\mathbf{j}), \mu(\mathbf{j}) \rangle = 0.$$

et un mélange (E) est en équilibre si, et seulement si cette relation est vérifiée quelle que soit la fonction réaction $a(\mathbf{j})$.

6.3. Condition nécessaire et suffisante d'équilibre. Nous supposons ici que les éléments chimiques contribuant à la formation du mélange (E) font eux-mêmes partie de (E).

Dans ce cas, nous pouvons énoncer la propriété suivante: pour qu'un mélange (E) contenant ses éléments de base soit en équilibre chimique, il faut et il suffit que les réactions de formation des espèces de (E) soient en équilibre chimique.

Cette condition nécessaire et suffisante peut s'écrire:

$$(29) \quad \langle a(\mathbf{i}, \mathbf{j}), \mu(\mathbf{j}) \rangle = 0 \quad \forall \mathbf{i} \in E,$$

alors que la définition précédente de l'équilibre impliquait

$$(30) \quad \langle a(\mathbf{j}), \mu(\mathbf{j}) \rangle = 0 \quad \forall a(\mathbf{j}): \langle a(\mathbf{j}), \mathbf{j} \rangle = 0.$$

6.4. Affinité chimique. Nous avons vu qu'il était facile de décrire de manière continue l'équilibre chimique à l'aide des potentiels chimiques sous la forme d'une fonction $\mu(\mathbf{j})$ dans le cas de mélanges de gaz parfaits.

On peut, dans ce même cas, envisager une généralisation pour les fonctions thermodynamiques.

Dire que l'enthalpie est un minimum absolu à s et p constants, ce qui constitue la condition d'équilibre chimique, revient à écrire pour la différentielle $dn(\mathbf{j})$:

$$(31) \quad \langle \mu(\mathbf{j}), dn(\mathbf{j}) \rangle = 0$$

(voir relation (7)).

Cette condition peut être remplacée par une autre portant sur les affinités A_i des réactions $a(i, \mathbf{j})$ de formation des espèces:

$$(32) \quad A_i = \langle a(i, \mathbf{j}), \mu(\mathbf{j}) \rangle$$

elle devient:

$$(33) \quad A_i = 0, \quad \forall i,$$

la relation (33) étant une autre forme du théorème du paragraphe 6.3.

8. Conclusion. L'objet essentiel de cette étude était de décrire un mélange chimique de manière continue alors que, dans la réalité, on a affaire à un ensemble discret. Les espèces chimiques sont, en effet, composées d'un nombre entier, en général assez peu élevé, d'atomes. Les réactions chimiques mettent en jeu des ensembles d'espèces qui sont des ensembles discrets comportant souvent quatre espèces distinctes pour les processus élémentaires.

Nous avons rétabli, pour ces ensembles continus, les lois connues des ensembles chimiques discrets et nous avons obtenu la forme nouvelle des relations classiques telles que la conservation des espèces, la conservation de la masse, les équations de l'équilibre d'un mélange, etc.

Pour la cinétique chimique, le problème était plus difficile, et nous n'avons pas abouti à une généralisation comme dans le cas de l'équilibre.

Il reste à déterminer les fonctions thermodynamiques partielles de l'espèce j , fonctions des variables continues que constituent les coordonnées du vecteur \mathbf{j} .

Enfin, il faudra mettre en pratique la théorie obtenue, reprendre le calcul de l'évolution d'un mélange chimique en fonction du temps et voir à quel moment du calcul cette théorie aboutit à des simplifications notables par rapport à la théorie classique.

Quant à la réalité physique, elle ne peut résider que dans la structure des ensembles mis en évidence et non dans le caractère continu lui-même de ces ensembles.

LABORATOIRE D'AÉROTHERMIQUE DU C.N.R.S., 4 ter, ROUTE DES GARDES-92190 MEUDON (FRANCE)

OUVRAGES CITÉS

- [1] R. Aris, *Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions*, Archive for Rational Mechanics and Analysis, 19 (1965), No. 2.
- [2] R. Prud'homme, *Introduction à une analyse rationnelle des mélanges chimiques complexes*, Entropie, No. 15 (mai-juin) 1967.
- [3] L. Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, Paris, 1966.
- [4] R. Prud'homme, *Description continue d'un mélange réactif*, Rapport intérieur RI 12 du Laboratoire d'Aérodynamique du C.N.R.S., 1976.

Р. Пруд'омэ, Непрерывное описание реактивной смеси

Содержание. В этой работе обсуждается метод непрерывного описания химических смесей. Химические семейства представлены в качестве векторов в пространстве \mathbb{R}^L , основу которого составляют химические элементы. Тогда химический состав вводится как функция, а закон сохранения элементов — в виде инвариантного многомерного интеграла. Химические реакции определены также в качестве функций. Некоторые конкретные реакции, как например, реакция возникновения семейств из элементов вводятся как распределения.