



HAL
open science

**Introduction à une étude rationnelle des mélanges
chimiques complexes Entropie, n° 15, mai - juin 1967, p.
62-77.**

Roger Prud'Homme

► **To cite this version:**

Roger Prud'Homme. Introduction à une étude rationnelle des mélanges chimiques complexes Entropie, n° 15, mai - juin 1967, p. 62-77.. Entropie: thermodynamique – énergie – environnement – économie, 1967. hal-02005070

HAL Id: hal-02005070

<https://hal.science/hal-02005070v1>

Submitted on 6 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.

Introduction à une étude rationnelle des mélanges chimiques complexes

R. PRUD'HOMME
Ingénieur ENICA
Licencié ès sciences
Ingénieur à l'ONERA

Several mathematical concepts which are outlined in this paper can be used as basis for a rational study of the Chemistry of complex mixtures. Ideas about lattice and vectorial space allow determining the space of compositions. The properties of this vectorial space allow simplifying the analysis of some problems such as the one concerned with the chemical balance of a mixture of perfect gases and the kinetic development of a mixture of bodies. Using matrix equations leads to a simplification of the notations and clarifies reasoning. A number of qualitative properties of the complex mixtures are outlined by using the laws of the conventional chemical kinetics. Evidence of the interest of rational analysis in chemistry is thereafter given by the porcupine theorem. In another respect, a study carried out near the point of balance shows the existence of proper directions in the space of compositions, some being attractive and others repellent. Lastly, the action of a coupling reaction upon a mixture of hydrogen and fluorine at elevated temperature is examined. The different examples which are dealt with outline the new valuable features that such a theory, if developed, could bring to Chemistry.

In diesem Artikel werden mehrere mathematische Konzepte gegeben, die in der Chemie der komplexen Gemische als Grundlage für rationale Untersuchungen dienen können. Die Begriffe Gitter und vektorielle Raum erlauben eine Definition des Zusammensetzungsraumes. Die Eigenschaften dieses vektorialen Raums erlauben eine Vereinfachung der Analyse gewisser Probleme wie zum Beispiel das chemische Gleichgewicht eines Gemisches von idealen Gasen und die kinetische Entwicklung eines Gemisches von Körpern. Die Anwendung von Matrixgleichungen führt zu einer Vereinfachung der Bezeichnungen und macht die Beweisführungen klarer. Eine Anzahl qualitativer Eigenschaften der komplexen Gemische werden durch die Anwendung der Gesetze der klassischen kinetischen Chemie herausgestellt. Daß die rationale Analyse in der Chemie von Vorteil ist, wird dann durch den Igel-Lehrsatz offenbart. Eine Untersuchung in dem Gleichgewicht benachbarter Punkten beweist im Übrigen, die Existenz von Eigenrichtungen, die einen anziehend, die anderen abstoßend, in dem Zusammensetzungsraum. Schließlich wird die Wirkung einer Koppelungsreaktion an einem Gemisch von Wasserstoff und Fluor bei hoher Temperatur untersucht. Die verschiedenen Beispiele, die behandelt werden, zeigen, was eine solche Theorie der Chemie Neues bringen kann, wenn sie weiterentwickelt wird.

Dans cet article sont donnés plusieurs concepts mathématiques pouvant servir de base à une étude rationnelle de la chimie des mélanges complexes. Les notions de treillis et d'espace vectoriel permettent de définir l'espace des compositions. Les propriétés de cet espace vectoriel permettent de simplifier l'analyse de certains problèmes tels que celui de l'équilibre chimique d'un mélange de gaz parfaits et l'évolution cinétique d'un mélange de corps. L'utilisation des équations matricielles aboutit à une simplification des notations et clarifie les raisonnements. Un certain nombre de propriétés qualitatives des mélanges complexes sont dégagées en utilisant les lois de la cinétique chimique classique. L'intérêt de l'analyse rationnelle en chimie est alors mis en évidence par le théorème du porc-épic. Une étude au voisinage du point d'équilibre montre par ailleurs l'existence de directions propres, les unes attractives, les autres répulsives dans l'espace des compositions. Enfin, l'effet d'une réaction de couplage est examiné pour un mélange d'hydrogène et de fluor à haute température. Les différents exemples traités montrent ce qu'une telle théorie peut apporter de nouveau en chimie si elle est développée.

En este artículo se exponen varios conceptos matemáticos que pueden servir de base para llevar a cabo el estudio racional de la química de las mezclas complejas. Las nociones de conjuntos afines y de espacio vectorial permiten que se pueda definir el espacio de las composiciones. Las propiedades de este espacio vectorial hacen posible que se simplifique el análisis de ciertos problemas, como puede ser el del equilibrio químico de una mezcla de gases perfectos y el de la evolución cinética de una mezcla de cuerpos. La utilización de las ecuaciones matriciales lleva a una simplificación de las notaciones y aclara los razonamientos. Un cierto número de propiedades cualitativas de las mezclas complejas se despejan utilizando las leyes de la cinética química clásica. El interés del análisis racional en química se pone entonces de relieve por el teorema del «porco espín». Un estudio en los alrededores del punto de equilibrio muestra, desde luego, la existencia de direcciones propias, unas atractivas y otras repulsivas, en el espacio de las composiciones. En fin, el efecto de una reacción de paradas es examinada por mezcla de hidrógeno y de fluor a alta temperatura. Los diferentes ejemplos tratados destacan lo que esta teoría puede introducir en química si llega a desarrollarse.

1 INTRODUCTION

La mécanique rationnelle a été d'un apport certain en mécanique. Il est à prévoir que l'analyse rationnelle en chimie sera susceptible de faciliter certains aspects de l'étude. L'introduction de concepts valables pour tous les ensembles de corps chimiques susceptibles de réagir entre eux pourra au moins clarifier et simplifier l'analyse souvent complexe des propriétés thermo-chimiques des mélanges, de leurs propriétés cinétiques. Il est tout naturel d'ailleurs de penser à rationaliser quelque peu l'étude des mélanges en équilibre ou hors d'équilibre même en dehors de considérations thermodynamiques.

L'objet de cet article n'est pas de bâtir une théorie complète que l'on appellerait chimie rationnelle, car cela n'est pas si facile et ne semble pas avoir été réalisé complètement par aucun auteur jusqu'à présent. Il s'agit seulement de montrer qu'il est possible d'introduire de façon utile l'algèbre linéaire pour décrire un système chimique et un mélange en équilibre.

Certains concepts donnés ici sont contenus dans une excellente étude de Rutherford Aris [1]; nous les développons en facilitant leur compréhension à l'aide d'exemples. Une étude rationnelle de la cinétique chimique et des processus réactionnels est également possible, mais elle ne sera pas faite dans cet article qui veut rester une simple introduction à la chimie rationnelle.

Définition II

Si tous les α_i sont des entiers positifs, l'espèce \mathcal{E} définie par l'égalité (1) est dite «propre», dans le cas contraire, elle est dite impropre.

Ainsi, dans l'exemple précédent, H, O, H₂, O₂, HO, H₂O, H₂O₂, etc. sont des espèces propres et H₋₁, H₋₂O₋₃, H₂O₋₁ sont des espèces impropres.

Pour illustrer la remarque faite plus haut à propos des changements de base, on peut remarquer qu'un changement de base de matrice :

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

qui consiste à remplacer la base {H, O} par la base {H₂, O} ne donne plus le même treillis, seules subsistent les espèces pour lesquelles l'indice α_1 de H α_1 est

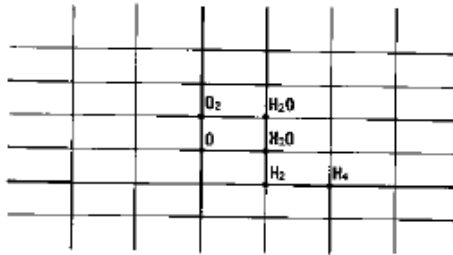


Fig. 2 Changement de base sur le treillis de la figure 1. On remarque que les espèces OH, H, HO₂, etc. ne font plus partie du nouveau treillis. Le déterminant du changement de base est égal à +2

pair. Par contre, si l'on remplace la base initiale par la base {H, OH} on constate que le treillis est invariant, la matrice de changement de base est alors :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

et son déterminant est égal à 1.

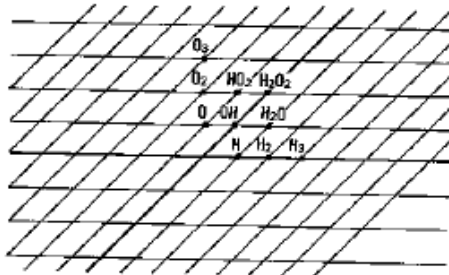


Fig. 3 Exemple de changement de base laissant invariant le treillis. La nouvelle base est ici {H, OH}

En général, seuls les changements de base dont la matrice a pour coefficients des nombres entiers et dont le déterminant est égal à ± 1 laissent invariant le treillis. Dans tous les cas, les nouveaux vecteurs de

base ne sont plus appelés éléments, mais espèces de base.

Ajoutons encore les définitions suivantes :

Définition III

On appelle espèce triviale, l'espèce du treillis dont tous les coefficients sont nuls.

Dans le treillis de base {H, O} l'espèce triviale est H₀O₀ ou 0·H+0·O. L'espèce triviale est donc le vecteur nul du treillis des espèces et sera noté 0.

Définition IV

Des espèces sont dites linéairement indépendantes si les vecteurs correspondants de l'espace vectoriel à L dimensions sont linéairement indépendants.

Ainsi, la condition nécessaire et suffisante pour que les M espèces :

$$\mathcal{E}_1 = \sum_{i=1}^L \alpha_{i1} \mathcal{A}_i, \mathcal{E}_2 = \sum_{i=1}^L \alpha_{i2} \mathcal{A}_i, \dots, \mathcal{E}_M = \sum_{i=1}^L \alpha_{iM} \mathcal{A}_i,$$

soient indépendantes est que l'égalité :

$$\sum_{j=1}^M \lambda_j \mathcal{E}_j = 0, \quad (2)$$

(espèce triviale), entraîne que tous les λ_j soient nuls, les λ_j étant des nombres réels ou seulement des entiers relatifs.

Ainsi, il est évident que les espèces H₂ et HO sont indépendantes, de même que H₂O₂ et H, par contre H₂O₂ et OH sont deux espèces linéairement dépendantes et dans cet exemple, colinéaires.

Si nous considérons un nombre fini d'espèces : $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_p, \dots, \mathcal{E}_N$, et la matrice :

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{L1} & \dots & \alpha_{LN} \end{bmatrix}$$

des coefficients α_{ij} correspondants; il est évident que le rang de cette matrice rectangulaire, c'est-à-dire l'ordre du plus grand déterminant $|\alpha_{ij}|$ non nul, est égal au nombre d'espèces indépendantes parmi les N espèces $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$ choisies.

Par exemple, dans le treillis de base {H, O} la matrice correspondant à l'ensemble fini d'espèces propres : {H, O, HO, H₂, O₂, H₂O} est la suivante :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 2 & 1 \end{bmatrix},$$

et est de rang 2;

par contre la matrice associée à l'ensemble d'espèces : {H, H₂, H₋₂, H₃} est de rang 1 :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & -2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Remarque 1 : La définition de l'indépendance linéaire des espèces ne dépend pas de la base choisie pour le treillis (\mathcal{E}_L). Ainsi, si l'on effectue sur le treillis

de base $\{H, O\}$ le changement de base de matrice :

$$D = [d_{ij}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix},$$

les composantes des vecteurs H, O, OH, H_2, O_2, H_2O écrites plus haut dans la base $\{H, O\}$ et formant la matrice A , formeront ici une nouvelle matrice A' de même rang que A et définie par l'égalité :

$$A' = D^{-1} A,$$

avec

$$D^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix},$$

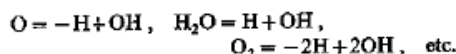
(transposée de l'inverse de la matrice carrée D).

On obtient alors :

$$A' = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 2 & 1 \end{bmatrix},$$

tableau des composantes des vecteurs H, O, OH, H_2, O_2, H_2O dans le treillis de base $\{H, OH\}$.

Par exemple, l'on pourra écrire :



Il existe cependant une difficulté relative à la définition des espèces propres dans la nouvelle base; ainsi, par exemple, l'espèce O_2 qui était propre dans l'ancienne base devient impropre dans la nouvelle base. Pour l'instant, nous ne parlerons d'espèces propres que dans un treillis dont la base est formée d'éléments.

3.2 Réactions

Définition V

Dans le treillis (\mathcal{E}_L) des espèces, choisissons maintenant un ensemble de N espèces quelconques mais non triviales : $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$, qui pourront être linéairement indépendantes ou non dans ce treillis [voir définition IV]. Sans tenir compte des propriétés de cet ensemble dans le treillis (\mathcal{E}_L) , il nous est possible d'associer à chacune de ces espèces autant de vecteurs linéairement indépendants d'un nouvel espace vectoriel euclidien à N dimensions. Nous pourrions alors considérer un nouveau treillis (\mathcal{S}_N) ayant pour base ces N vecteurs que nous appellerons toujours $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$, pour ne pas multiplier les symboles, bien qu'il s'agisse cette fois d'éléments d'un nouveau treillis. Par définition, nous appellerons réaction tout vecteur de ce treillis et nous écrirons :

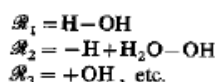
$$\mathcal{R} = \sum_{j=1}^N v_j \mathcal{E}_j, \quad (4)$$

les coefficients v_j étant les composantes de \mathcal{R} .

Nous examinerons certaines des propriétés de ce nouveau treillis (\mathcal{S}_N) qui sera appelé treillis des réactions.

A titre d'exemple, choisissons les espèces H, OH et H_2O du treillis des espèces ayant pour base $\{H, O\}$; on peut alors considérer le treillis (\mathcal{S}_3) des réactions

correspondant qui contient les réactions suivantes :



Afin que ce concept corresponde à la notion de réaction chimique, il nous faut donner les définitions suivantes :

Définition

Deux réactions sont dites équivalentes si elles sont des vecteurs colinéaires du treillis des réactions (\mathcal{S}_N) . Ainsi, les réactions $\mathcal{R} = H - OH$ et $\mathcal{R}' = 3H - 3OH$ sont équivalentes.

Remarque 1 : Cette définition est indépendante de la base choisie pour le treillis (\mathcal{S}_N) ; elle nous permet de considérer des classes d'équivalence de réactions. Une classe étant alors définie par un seul vecteur \mathcal{R} ayant pour composantes v_j des entiers premiers entre eux.

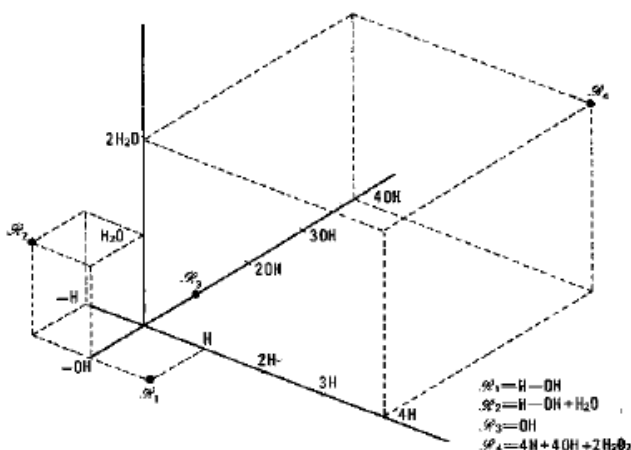


Fig. 4 Treillis des réactions (\mathcal{S}_3) de base $\{H, OH, H_2O\}$

Définition VI

Une réaction est dite propre si elle vérifie la relation matricielle :

$$A \cdot \mathcal{R} = 0, \quad (5)$$

0 étant le vecteur nul [1].

Dans le cas de réactions propres seulement, les v_j sont appelés coefficients stoechiométriques.

Cette définition est un élément de liaison entre le treillis (\mathcal{E}_L) des espèces et le treillis des réactions (\mathcal{S}_N) .

Remarque 2 : La condition pour qu'une réaction soit propre correspond en chimie classique à l'équilibre des réactions chimiques. Les v_j sont les coefficients stoechiométriques. En général on adopte une convention d'orientation de la réaction suivant laquelle les espèces dont les coefficients v_j sont positifs sont

appelés produits de la réaction, les espèces de coefficients stoechiométriques négatifs sont appelés réactants. Mais nous ne nous occuperons pas ici de cette orientation.

Exemple

Les réactions $\mathcal{R}_1 = \text{H} - \text{OH}$ et $\mathcal{R}_3 = \text{OH}$ ne sont pas propres dans le treillis (\mathcal{S}_3) de base $\{\text{H}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}\}$ car l'on a :

$$A\mathcal{R}_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix}, \text{ vecteur non nul,}$$

$$A\mathcal{R}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \text{ vecteur non nul,}$$

par contre la réaction $\mathcal{R}_2 = -\text{H} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ est propre car :

$$A\mathcal{R}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{0}.$$

Cette réaction correspond en chimie classique à : $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ qui est parfaitement équilibrée.

Une conséquence immédiate de la définition VI est que les réactions telles que $\mathcal{R} = \mathcal{E}_j$ formant la base du treillis (\mathcal{S}_N) ne peuvent être propres, sinon \mathcal{E}_j serait obligatoirement une espèce triviale ce qui est contraire à la définition V. Le théorème suivant découle de la définition VI.

Propriété I

L'ensemble de toutes les réactions propres du treillis des réactions (\mathcal{S}_N) forme lui-même un treillis que nous appellerons $(\mathcal{P}_{N-L'})$ où L' est le nombre maximum d'espèces linéairement indépendantes dans

le treillis (\mathcal{S}_N) parmi les N espèces, $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$, c'est-à-dire que L' est le rang de la matrice A correspondante.

De prime abord, la relation (5) montre que les vecteurs \mathcal{R} correspondant aux réactions propres sont contenus dans un sous-espace vectoriel de l'espace euclidien à N dimensions intervenant dans la définition V et que ce sous-espace est de dimension $N-L'$. Mais cela ne suffit pas pour montrer que les réactions propres forment un treillis dont il est possible de déterminer une base formée par $N-L'$ réactions propres particulières.

Exemple

Dans le treillis (\mathcal{S}_3) de base $\{\text{H}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}\}$ on constate que l'ensemble des réactions propres forme un treillis de dimension 1 situé sur la droite d'équation $v_1 = v_2 = -v_3$, la base de ce treillis est constituée par la réaction $\mathcal{R} = \text{H} + \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (fig. 5). Définissons maintenant ce que l'on appelle réaction triviale.

Définition VII

Une réaction dont toutes les composantes v_j sont nulles est appelée réaction triviale. On constate que toute réaction triviale est une réaction propre. Si nous considérons maintenant K réactions $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_K$ il nous est possible de définir l'indépendance linéaire de ces réactions tout comme nous l'avons fait pour les espèces (définition IV).

Définition VIII

K réactions sont dites linéairement indépendantes si les K vecteurs correspondants de l'espace vectoriel à N dimensions, dans lequel le treillis (\mathcal{S}_N) a été défini, sont linéairement indépendants.

Il est alors possible d'énoncer la propriété suivante :

Propriété II

Étant données K réactions $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_K$ toutes propres dans le treillis (\mathcal{S}_N) et dont R au maximum sont linéairement indépendantes, la matrice N des coefficients stoechiométriques, composantes de ces réactions propres, est de rang R et ce rang est toujours inférieur ou égal à $N-L'$, dimension du treillis des réactions propres $(\mathcal{P}_{N-L'})$.

Cette propriété est évidente.

Nous appellerons mélange réagissant l'ensemble des N espèces et des K réactions propres $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_K$, c'est-à-dire l'ensemble de ces réactions propres définies dans le treillis (\mathcal{S}_N) . La figure 5 représente un tel mélange réagissant.

La figure 6 représente l'ensemble des réactions propres d'un mélange de quatre espèces : $\text{H}, \text{O}, \text{H}_2, \text{OH}$; la représentation directe du treillis à quatre dimensions (\mathcal{S}_4) est impossible, aussi avons-nous seulement représenté le treillis des réactions propres qui

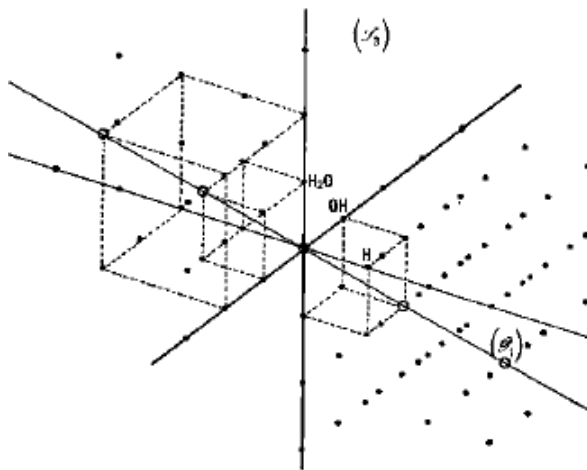


Fig. 5 (\mathcal{S}_3) est le treillis à trois dimensions de base $\{\text{H}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}\}$ (\mathcal{P}_1) est le treillis des réactions propres; c'est un treillis de dimension 1; comme le montre la figure, toute réaction de (\mathcal{P}_1) appartient au treillis (\mathcal{S}_3)

est de dimension deux seulement. Si le treillis (\mathcal{S}_2) était représenté dans une base orthonormée, les vecteurs de base de (\mathcal{S}_2) sont ici $\mathcal{R}_1 = -2\text{H} + \text{H}_2$ et $\mathcal{R}_2 = -\text{H} - \text{O} + \text{OH}$, et font un angle de 59° entre eux; la figure 6 respecte cet angle et les modules des vecteurs de base égaux respectivement à $\sqrt{5}$ et $\sqrt{3}$.

Toutes les considérations précédentes ont été limitées à l'étude des systèmes réagissants dans l'optique de déterminer les espèces et les réactions possibles. Les notions suivantes de masse atomique et de composition vont permettre de pousser plus loin l'analyse.

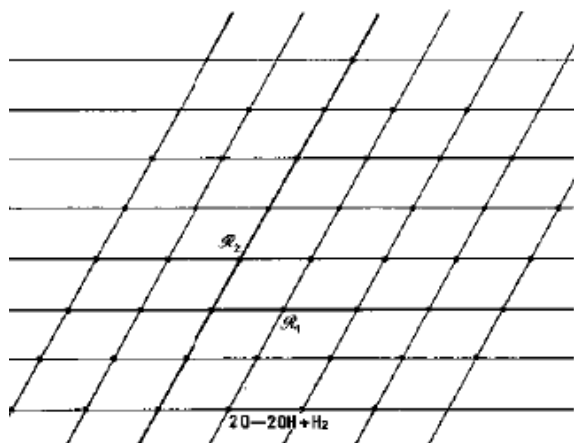


Fig. 6 Treillis des réactions propres représenté dans son plan.
 $\mathcal{R}_1 = -2\text{H} + \text{H}_2$ $\mathcal{R}_2 = -\text{H} - \text{O} + \text{OH}$

4 L'ESPACE DES COMPOSITIONS

4.1 Masses molaires

Définition IX

Nous convenons d'associer à chaque élément \mathcal{A}_i un nombre réel positif $\mathfrak{M}_{\mathcal{A}_i}$ appelé masse atomique de l'élément \mathcal{A}_i . Dans le treillis (\mathcal{S}_L) ayant pour base $\{\mathcal{A}_1, \dots, \mathcal{A}_L\}$, toute espèce \mathcal{E} est définie par les L nombres entiers α_i de la relation (1), composantes du vecteur \mathcal{E} relativement à la base choisie pour (\mathcal{S}_L). Nous appellerons masse molaire de l'espèce \mathcal{E} la quantité :

$$\mathfrak{M}_{\mathcal{E}} = \sum_{i=1}^L \alpha_i \mathfrak{M}_{\mathcal{A}_i} \quad (5)$$

Chaque point du treillis (\mathcal{S}_L) est donc dorénavant affecté d'une masse.

La correspondance avec la chimie classique est évidente, l'exemple du treillis (\mathcal{S}_2) de base $\{\text{H}, \text{O}\}$ est illustré par la figure 7 avec :

$$\mathfrak{M}_{\text{H}} = 1 \quad \text{et} \quad \mathfrak{M}_{\text{O}} = 16.$$

La notion de masse molaire est compatible avec la définition du treillis des espèces (définition I), en particulier, un changement de base sur le treillis n'affecte pas les masses molaires des espèces.

En effet, si l'on choisit une nouvelle base

$$\{\mathcal{A}'_1, \dots, \mathcal{A}'_L\}$$

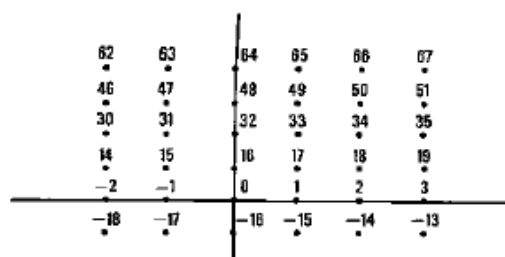


Fig. 7 Répartition des masses molaires dans le treillis de base $\{\text{H}, \text{O}\}$

pour le treillis (\mathcal{S}_L), on a, si D est la matrice de changement de base :

$$\begin{bmatrix} \mathcal{A}'_1 \\ \vdots \\ \mathcal{A}'_L \end{bmatrix} = D \begin{bmatrix} \mathcal{A}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{A}_L \end{bmatrix},$$

et d'autre part :

$$\begin{bmatrix} \mathfrak{M}_{\mathcal{A}'_1} \\ \vdots \\ \mathfrak{M}_{\mathcal{A}'_L} \end{bmatrix} = D \begin{bmatrix} \mathfrak{M}_{\mathcal{A}_1} \\ \vdots \\ \mathfrak{M}_{\mathcal{A}_L} \end{bmatrix},$$

les coefficients α_i deviennent dans la nouvelle base :

$$\begin{bmatrix} \alpha'_1 \\ \vdots \\ \alpha'_L \end{bmatrix} = D^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_L \end{bmatrix},$$

et l'on obtient :

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{\mathcal{E}} &= [\alpha_1 \dots \alpha_L] \begin{bmatrix} \mathfrak{M}_{\mathcal{A}_1} \\ \vdots \\ \mathfrak{M}_{\mathcal{A}_L} \end{bmatrix} = [\alpha'_1 \dots \alpha'_L] \begin{bmatrix} \mathfrak{M}_{\mathcal{A}'_1} \\ \vdots \\ \mathfrak{M}_{\mathcal{A}'_L} \end{bmatrix} \\ &= \sum_{i=1}^L \alpha'_i \mathfrak{M}_{\mathcal{A}'_i}. \end{aligned}$$

4.2 Compositions

Définition X

Par composition brute d'un treillis (\mathcal{S}_L) des espèces on entend un vecteur n^0 de composantes n_1^0, \dots, n_L^0 positives qui vérifient la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^L \mathfrak{M}_{\mathcal{A}_i} n_i^0 = M, \quad (6)$$

où M est un nombre donné à l'avance et appelé masse du mélange ou masse affectée au treillis (\mathcal{S}_L).

En chimie classique ces notions correspondent au fait que l'on peut connaître le nombre d'atomes grammes de chaque élément dans une masse donnée M d'un mélange choisi. Par la suite, nous prendrons $M = 1$. Cela signifie que nous considérons une unité de masse du mélange. On constate que la définition des compositions brutes ne dépend que des masses ato-

miques des éléments \mathcal{A}_i et de la masse M affectée au treillis (\mathcal{E}_L) que nous choisirons ici égale à 1.

Dans le cas du treillis (\mathcal{E}_L) de base : $\{H, O\}$ les compositions brutes seront n_H^0 et n_O^0 et vérifieront la relation :

$$n_H^0 + 16n_O^0 = 1,$$

on peut choisir par exemple :

$$n_H^0 = 0,68 \text{ et } n_O^0 = 0,02,$$

ou encore :

$$n_H^0 = 0,36 \text{ et } n_O^0 = 0,04, \text{ etc.}$$

Si l'unité de masse est le gramme, les compositions brutes s'exprimeront en nombre de moles par gramme.

Définition XI

Par composition d'un ensemble de N espèces (mélange) données d'un treillis (\mathcal{E}_L) : $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$, on entend tout vecteur n de composantes n_1, \dots, n_N réelles et positives appelées compositions qui vérifient la relation :

$$\sum_{j=1}^N \mathfrak{M}_j n_j = 1. \quad (7)$$

Compte tenu de la relation (5) et si A est la matrice des coefficients a_{ij} , composantes des espèces \mathcal{E}_j dans le treillis (\mathcal{E}_L), on obtient la relation suivante :

$$[\mathfrak{M}_{\mathcal{A}_1} \dots \mathfrak{M}_{\mathcal{A}_L}] A n = 1,$$

qui montre que le vecteur An vérifie la relation (6) avec $M = 1$, et que ce vecteur est égal à un vecteur « composition brute ». Aussi préciserons-nous la définition XI en énonçant la suivante :

Définition XII

La composition d'un mélange de N espèces d'un treillis (\mathcal{E}_L) de composition brute n^0 donnée, est un vecteur n de l'espace vectoriel euclidien de dimension N vérifiant la relation :

$$n^0 = A n. \quad (8)$$

On constate que les définitions XI et XII ne sont pas contradictoires.

Nous allons maintenant introduire la notion de variation de composition dans un ensemble (mélange) de N espèces $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$, puis nous relierons cette notion à celle de réactions en introduisant les degrés d'avancement.

Propriété III

Toute variation de composition $\Delta n = n^2 - n^1$, où n^1 et n^2 sont deux vecteurs composition, dans un mélange de composition brute donnée n^0 est telle que l'on ait :

$$A \Delta n = 0. \quad (9)$$

Par ailleurs, nous appellerons système fermé, un mélange pour lequel la composition brute est considérée comme invariable. Dans le cas contraire, le

système est dit ouvert. Nous n'étudierons pour le moment que des systèmes chimiques fermés pour lesquels nous considérerons que la composition brute ne peut varier. Signalons seulement que pour un système ouvert, la relation (9) serait remplacée par une relation du type

$$A \Delta n = \Delta n^0.$$

La relation (9) correspond en chimie classique à l'équation de conservation de la masse dans une évolution chimique d'un système fermé.

De la relation (9) nous déduisons la propriété suivante :

Propriété IV

L'ensemble des vecteurs « variations de composition » Δn forme un sous-espace vectoriel de l'espace des compositions. Si N est la dimension de l'espace des compositions et si L' est le rang de la matrice A c'est-à-dire le nombre maximum d'espèces linéairement indépendantes parmi $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$, le sous-espace des variations de composition a pour dimension $N - L'$.

Les relations (6), (8) et (9) montrent que la masse M d'un mélange est conservée lors d'une variation de composition Δn , même lorsque M n'est pas égal à 1, cela prouve la cohérence des définitions.

Exemple

Pour illustrer ces notions d'espace des compositions et d'espace de variations de composition, nous choisirons l'ensemble des espèces H, OH, H_2O définies sur le treillis de base $\{H, O\}$.

Avec $\mathfrak{M}_H = 1$ et $\mathfrak{M}_O = 16$ on obtient $\mathfrak{M}_{OH} = 17$ et $\mathfrak{M}_{H_2O} = 18$.

On se donne les compositions brutes $n_H = 0,36$ et $n_O = 0,04$ et le vecteur composition :

$$\begin{bmatrix} n_H \\ n_{OH} \\ n_{H_2O} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,30 \\ 0,02 \\ 0,02 \end{bmatrix},$$

qui vérifie bien la relation (5).

Le sous-espace des variations de composition est représenté sur la figure 8, c'est une droite. Les variations de composition sont limitées si l'on admet que toutes les compositions doivent être positives, alors il ne faut pas considérer toute la droite Δ des variations de composition mais seulement le segment AB . Si l'on change les compositions brutes, la droite Δ' est alors déduite de Δ par une translation et a toujours pour coefficients de direction : 1, 1 et -1.

Les similitudes des figures 5 et 8 ne sont pas fortuites comme nous le verrons par la suite. Le plan hachuré est le lieu des extrémités des vecteurs composition et a pour équation :

$$n_H + 17n_{OH} + 18n_{H_2O} = 1.$$

4.3 Degrés d'avancement des réactions propres

Dans ce paragraphe, nous ne considérerons que des réactions propres, c'est-à-dire des réactions \mathcal{R} vérifiant la relation (5). L'analogie des relations (5) et (9) nous permet d'établir une liaison entre le treillis des réactions propres ($\mathcal{P}_{N-L'}$) et le sous-espace vectoriel des variations de composition de dimension $N-L'$.

Pour cela, nous considérons le mélange réagissant défini au paragraphe 2.2 par la donnée des N espèces $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$ et des K réactions propres $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_K$.

Nous admettrons alors le postulat suivant valable pour un système fermé :

Postulat

Toute variation de composition d'un mélange réagissant est une combinaison linéaire des vecteurs réaction propre.

Tout vecteur réaction propre vérifiant la relation (5), on constate que, Δn étant une combinaison linéaire de tels vecteurs, vérifie bien la relation (9). Le postulat précédent n'introduit donc aucune contradiction.

Ainsi, nous pourrions écrire :

$$\Delta n = \sum_{r=1}^K \mathcal{R}_r \xi_r. \quad (10)$$

Définition XIII

Les coefficients ξ_r sont appelés degrés d'avancement des réactions \mathcal{R}_r . Ces coefficients ξ_r peuvent être des inconnues, comme dans le cas de l'équilibre (paragraphe 4), en cinétique chimique, ils sont donnés, ou tout au moins on connaît des relations qui permettent de les déterminer à une constante près. Ils dépendent en particulier de l'état initial caractérisé par la composition n^1 du mélange. Connaissant la composition n^1 , ils permettent de déterminer la composition $n^2 = n^1 + \Delta n$. Ainsi, les degrés d'avancement des réactions caractérisent l'évolution de la composition n à partir d'un état de référence n^1 . Nous ne nous occuperons pas ici de la détermination des degrés d'avancement qui seront supposés connus.

La relation (10) montre qu'il n'y a pas de relation biunivoque entre les variations Δn et les degrés d'avancement ξ_r , sauf si les \mathcal{R}_r sont des vecteurs linéairement indépendants du treillis des réactions propres. Nous introduirons donc une relation biunivoque avec la notion de degrés d'avancement réduits.

Si la matrice N des coefficients stœchiométriques des K réactions est de rang R ($R \leq N-L'$ d'après la propriété II), tous les vecteurs \mathcal{R}_r s'expriment de façon unique en fonction de R réactions propres linéairement indépendantes, sous forme d'une combinaison linéaire. Si les R réactions indépendantes choisies sont numérotées de 1 à R , on obtient alors :

$$\Delta n = \sum_{r=1}^R \mathcal{R}_r \bar{\xi}_r.$$

Définition XIV

Les $\bar{\xi}_r$ sont appelés degrés d'avancement réduits associés à l'ensemble des R réactions linéairement indépendantes $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_R$.

La relation (11) montre que les variations de composition dans un mélange réagissant constituent un sous-espace vectoriel de dimension R de l'espace des variations de composition de dimension $N-L'$. Aussi la donnée des K réactions $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_K$ limite-t-elle les variations de composition.

La relation (11) permet de démontrer la propriété suivante :

Propriété V

Il existe $N-R$ combinaisons linéaires des composantes du vecteur composition n qui restent invariantes lors d'une évolution de composition du mélange réagissant.

En effet la relation (11) montre que le vecteur Δn à N composantes est contenu dans un sous-espace vectoriel de dimension R de l'espace euclidien à N dimensions. Tout vecteur de l'espace vectoriel complémentaire sera tel que son produit scalaire par Δn sera nul. On obtiendra ainsi $N-R$ combinaisons linéaires des composantes de Δn qui seront nulles donc $N-R$ combinaisons linéaires linéairement indépendantes des composantes de n qui seront invariantes.

Remarque 3

L'équation (10) permet d'envisager des variations de composition partielles. On appellera variation de composition due à la réaction \mathcal{R}_r la quantité :

$$(\Delta n)^r = \mathcal{R}_r \xi_r, \quad (12)$$

et l'on écrira alors :

$$\Delta n = \sum_{r=1}^K (\Delta n)^r, \quad (13)$$

où les vecteurs $(\Delta n)^r$ et \mathcal{R}_r sont colinéaires.

Remarque 4

Le choix des R réactions indépendantes de la définition XIV n'est pas unique, tout ensemble de R réactions indépendantes $\mathcal{R}'_1, \dots, \mathcal{R}'_R$ du sous-espace vectoriel engendré par les réactions $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_R$ sera dit équivalent à l'ensemble des \mathcal{R} réactions précédemment choisies $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_R$.

Les nouveaux degrés d'avancement réduits

$$\bar{\xi}'_1, \dots, \bar{\xi}'_R$$

peuvent se déduire des précédents par une transformation linéaire régulière de matrice γ et l'on pourra écrire :

$$\Delta n = \sum_{r=1}^R \mathcal{R}'_r \bar{\xi}'_r$$

Si l'on appelle $\bar{\xi}$ le vecteur de composantes $\bar{\xi}_r$ et $\bar{\xi}'$ le vecteur de composantes $\bar{\xi}'_r$, on aura :

$$\bar{\xi}' = \gamma^{-1} \bar{\xi}$$

Ainsi, on pourra décrire une variation de composition avec n'importe quel ensemble de réactions équivalents.

Remarque 5

La connaissance de R variations de composition judicieusement choisies équivaut à celle de R degrés d'avancement réduits. En effet, la matrice N des coefficients stoechiométriques v_{jr} , $j = 1, \dots, N$; $r = 1, \dots, R$, est de rang R , supposons que ses R premières lignes soient des vecteurs linéairement indépendants; ils constituent une matrice carrée N' de coefficients v_{jr} ,

$$j = 1, \dots, R; \quad r = 1, \dots, R$$

qui est régulière, et l'on peut écrire :

$$\begin{bmatrix} \Delta n_1 \\ \vdots \\ \Delta n_R \end{bmatrix} = N' \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_R \end{bmatrix},$$

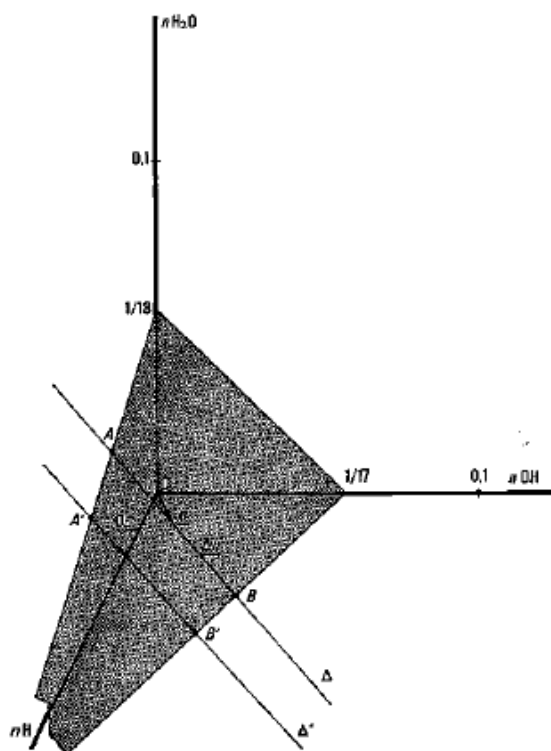


Fig. 8 Espace des compositions du mélange H, OH, H₂O

relation qui permet de déduire les ξ_r des Δn_r . L'utilisation de R compositions au lieu de R degrés d'avancement réduits est parfois plus commode.

Exemple

Dans le treillis (\mathcal{S}^2) de base {H, O} choisissons les espèces suivantes : H, O, H₂, O₂, OH, H₂O. Ces espèces

sont une base du treillis des réactions (\mathcal{S}_6). La matrice A correspondant à cet ensemble de six espèces est :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 2 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{bmatrix},$$

et est de rang 2.

Le treillis des réactions propres est donc de dimension $6 - 2 = 4$.

Il est possible de trouver une base pour ce treillis, il suffit pour cela de trouver quatre réactions linéairement indépendantes de telle façon qu'il soit possible de trouver deux autres réactions, l'ensemble formant une nouvelle base de (\mathcal{S}_6), autrement dit, il suffit de trouver un changement de base de (\mathcal{S}_6) tel que la nouvelle base contienne quatre réactions propres.

Les réactions :

$$\begin{cases} \mathcal{R}_1 = -2\text{H} + \text{H}_2 \\ \mathcal{R}_2 = -2\text{O} + \text{O}_2 \\ \mathcal{R}_3 = -\text{H} - \text{O} + \text{OH} \\ \mathcal{R}_4 = -\text{H} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \\ \mathcal{R}_5 = \text{H} \\ \mathcal{R}_6 = \text{O} \end{cases}$$

forment une base de (\mathcal{S}_6), le déterminant de la matrice de changement de base étant égal à 1 (condition de changement de base dans un treillis).

Les réactions $\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \mathcal{R}_3, \mathcal{R}_4$ forment une base du treillis (\mathcal{S}_4) des réactions propres.

Considérons alors l'ensemble des six réactions propres suivantes :

$$\{\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \mathcal{R}_3, \mathcal{R}_4, \mathcal{R}'_5, \mathcal{R}'_6\},$$

avec

$$\mathcal{R}'_5 = \text{H} - \text{H}_2 - \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \mathcal{R}_4 - \mathcal{R}_1,$$

$$\mathcal{R}'_6 = -\text{H} + \text{O} - \text{O}_2 + \text{OH} = \mathcal{R}_3 - \mathcal{R}_2,$$

on obtient ainsi un ensemble de K réactions propres, avec $K = 6$, définissant un mélange réagissant. Les coefficients stoechiométriques de ces six réactions propres forment une matrice N de rang quatre :

$$N = \begin{bmatrix} -2 & 0 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & -2 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Toute variation de composition s'écrira donc :

$$\Delta n = \begin{bmatrix} \Delta n_H \\ \Delta n_O \\ \Delta n_{H_2} \\ \Delta n_{O_2} \\ \Delta n_{OH} \\ \Delta n_{H_2O} \end{bmatrix} = \xi_1 \begin{bmatrix} -2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \xi_2 \begin{bmatrix} 0 \\ -2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \xi_3 \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \xi_4 \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} + \xi_5 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + \xi_6 \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Il est évident que si l'on pose :

$$\bar{\xi}_1 = \xi_1 - \xi_5, \quad \bar{\xi}_2 = \xi_2 - \xi_6, \quad \bar{\xi}_3 = \xi_3 + \xi_6,$$

et $\bar{\xi}_4 = \xi_4 + \xi_5$, on obtient :

$$\Delta n = \bar{\xi}_1 \begin{bmatrix} -2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \bar{\xi}_2 \begin{bmatrix} 0 \\ -2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \bar{\xi}_3 \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \bar{\xi}_4 \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \\ -0 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Les invariants, au nombre de deux sont ici les compositions brutes :

$$n_H^0 = n_H + 2 n_{H_2} + n_{OH} + 2 n_{H_2O},$$

$$n_O^0 = n_O + 2 n_{O_2} + n_{OH} + n_{H_2O},$$

et l'on voit que la donnée de quatre compositions initiales, des invariants et des quatre degrés d'avancement réduits permet de déterminer le vecteur composition au cours des réactions choisies.

Si l'on remarque que :

$$\begin{bmatrix} \Delta n_{H_2} \\ \Delta n_{O_2} \\ \Delta n_{OH} \\ \Delta n_{H_2O} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\xi}_1 \\ \bar{\xi}_2 \\ \bar{\xi}_3 \\ \bar{\xi}_4 \end{bmatrix},$$

on peut écrire :

$$\bar{\xi}_1 = \Delta n_{H_2}, \quad \bar{\xi}_2 = \Delta n_{O_2}, \quad \bar{\xi}_3 = \Delta n_{OH} + \Delta n_{H_2O} \quad \text{et}$$

$\bar{\xi}_4 = \Delta n_{H_2O}$ et on en déduit la relation suivante :

$$\Delta n = \Delta n_{H_2} \begin{bmatrix} -2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \Delta n_{O_2} \begin{bmatrix} 0 \\ -2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \Delta n_{OH} \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \Delta n_{H_2O} \begin{bmatrix} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix},$$

qui permet d'exprimer Δn en fonction de quatre variations de composition, ce qui illustre la dernière remarque.

Remarque 6

Toutes ces définitions et propriétés sont indépendantes du choix de la base du treillis des espèces et de la base du treillis des réactions propres. L'on peut, dans l'exemple précédent choisir H et OH comme espèces de base du treillis ($\bar{\xi}_2$) des espèces et exprimer toutes les espèces dans cette base.

De même le choix des réactions linéairement indépendantes n'est pas unique et les invariants ne sont pas forcément des compositions brutes. Cela laisse une très grande liberté dans la mise en équation de problèmes tels que la détermination d'un mélange en équilibre ou d'une évolution en cinétique chimique.

5 PREMIÈRE APPLICATION : ÉQUILIBRE D'UN MÉLANGE DE GAZ PARFAITS

Un mélange de gaz parfaits est un système chimique particulier. On dit qu'un tel mélange est défini thermodynamiquement lorsque l'on s'est fixé deux variables p et T appelées respectivement température et pression et aussi, pour chaque espèce \mathcal{E}_j , une fonction de la température appelée potentiel réduit standard $(M_T^0)_j$ dont l'expression est donnée par la thermodynamique classique ($(M_T^0)_j$ est l'opposé du potentiel thermodynamique standard divisé par le produit RT où R est la constante des gaz parfaits).

Une réaction est dite en équilibre à la température T et à la pression p si l'on a :

$$M = \sum_{j=1}^N \nu_j ((M_T^0)_j - \ln \frac{n_j}{n} p) = 0, \quad \text{où } n = \sum_{j=1}^N n_j. \quad (14)$$

Un mélange réagissant de N espèces et K réactions est dit en équilibre si toutes ses réactions sont en équilibre.

Remarque 7

Au lieu des $(M_T^0)_j$, on peut très bien utiliser les potentiels thermodynamiques standards, cela ne change rien aux déductions qui vont suivre.

La forme de la relation (14) nous indique que l'on pourra choisir indifféremment l'un ou l'autre de deux systèmes équivalents de réactions pour définir un équilibre (voir définition XIV et remarques).

Considérons maintenant un système réagissant formé de N espèces et de K réactions propres dont R sont indépendantes, la matrice A des espèces étant de rang L' . Il y a alors R relations indépendantes du type (14) et on constate que la donnée des $N-R$ invariants (propriété V) permet de déterminer les compositions à condition que le système soit régulier, ceci a toujours lieu et la démonstration peut se faire à l'aide des degrés d'avancement; on montre que le jacobien :

$$\frac{D(M_1, M_2, \dots, M_R)}{D(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R)}$$

est toujours différent de zéro [1].

Cette démonstration importante ne sera pas faite ici afin de ne pas allonger l'exposé.

Nous nous proposons de donner un certain nombre d'expressions intervenant dans la détermination d'un équilibre.

Comme dans le paragraphe précédent, nous choisissons un système de R réactions linéairement indépendantes $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_R$, R étant le rang de la matrice des coefficients stoechiométriques ν_{jr} , $j = 1, \dots, N$; $r = 1, \dots, K$. La matrice des coefficients stoechiométriques de ces R réactions sera appelée N' et a N lignes et R colonnes. Cette matrice nous permet de définir les vecteurs suivants :

$$U = \bar{N}' \begin{bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix},$$

vecteur de composante générale :

$$M = \bar{N}' \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^N \nu_{jr} \\ (M_T^0)_1 - \ln \frac{n_1}{n} p \\ \vdots \\ (M_T^0)_N - \ln \frac{n_N}{n} p \end{bmatrix}$$

vecteur affinité divisé par le produit $(-RT)$,

$$\Gamma = \bar{N}' \begin{bmatrix} \frac{1}{n_1} & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{n_N} \end{bmatrix} N'.$$

L'ensemble des équations (14) peut alors s'écrire :

$$M(T, p, n_j) = 0. \quad (15)$$

Ainsi l'équilibre est caractérisé par une équation vectorielle (15) dont la solution ne dépend pas du choix des R réactions indépendantes.

A cette équation il faut ajouter la suivante,

$$n = n^1 + N' \xi \quad (16)$$

où n^1 est un vecteur composition initiale satisfaisant l'égalité (8) :

$$n^0 = A n^1,$$

où n^0 est la composition brute donnée, $\bar{\xi}$ étant le vecteur ayant pour composantes les degrés d'avancement réduits $\bar{\xi}_r$.

Ainsi, étant donné un vecteur n^1 choisi arbitrairement et vérifiant la relation (8) il est possible de déterminer les R degrés d'avancement réduits $\bar{\xi}_r$ à l'aide des relations (15) et (16) et d'en déduire le vecteur composition d'équilibre n .

Le système a toujours une solution puisque l'on sait que :

$$\frac{D(M_1, \dots, M_R)}{D(\xi_1, \dots, \xi_R)} \neq 0, \quad (17)$$

et cela prouve que le système (15) a une solution unique. On obtient donc le résultat suivant : *il n'existe qu'un point d'équilibre pour un système fermé réagissant.*

Plusieurs méthodes de calcul sont envisagées nous citerons celle de M. Barrère qui utilise une linéarisation des équations au voisinage du vecteur n^1 choisi peu différent de la solution n de l'équilibre [4].

Les définitions précédentes permettent d'écrire sous une forme simple les dérivées partielles couramment utilisées :

$$D_T = \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln T} \right)_p,$$

$$D_p = \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln p} \right)_T \quad \text{et} \quad C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p,$$

on obtient :

$$\begin{cases} D_T = \frac{\bar{U}}{n} \left(\Gamma - \frac{U\bar{U}}{n} \right)^{-1} \frac{H}{RT}, \\ D_p = -\frac{\bar{U}}{n} \left(\Gamma - \frac{U\bar{U}}{n} \right)^{-1} U, \\ C_p = C_{pj} + \frac{\bar{H}}{T} \left(\Gamma - \frac{U\bar{U}}{n} \right)^{-1} \frac{H}{RT}, \end{cases}$$

C_{pj} étant la chaleur spécifique à composition et pression constantes égale encore à

$$\sum_{j=1}^N n_j \frac{d(H_T^0)_j}{dT},$$

h est l'enthalpie massique du mélange égale à

$$\sum_{j=1}^N n_j (H_T^0)_j.$$

Toutes les dérivées partielles peuvent d'ailleurs s'exprimer en fonction des vecteurs U , H et de la matrice Γ .

Cela permet ainsi d'exprimer sous une forme simple et facile à manipuler certaines grandeurs souvent complexes, caractéristiques de mélanges d'un nombre de corps parfois très grand. Les expressions ne faisant intervenir que des produits et des inversions de matrices sont aisément calculables à l'ordinateur.

Exemple

La figure 9 montre comment il est possible de déterminer graphiquement l'équilibre du mélange (H , H_2).

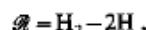
La droite des variations de composition a pour équation

$$n_H + 2n_{H_2} = n_H^0$$

dans l'espace des compositions et la loi d'équilibre est de la forme :

$$n_H n_{H_2} - n_{H_2}^2 - K_c n_H^2 = 0,$$

où K_c est la constante d'équilibre des concentrations de la réaction propre



on a :

$$\ln K_c = (M_T^0)_{H_2} - 2(M_T^0)_H - \ln p.$$

Les flèches portées sur la figure 9 ont une signification cinétique que nous donnerons à la fin du paragraphe suivant.

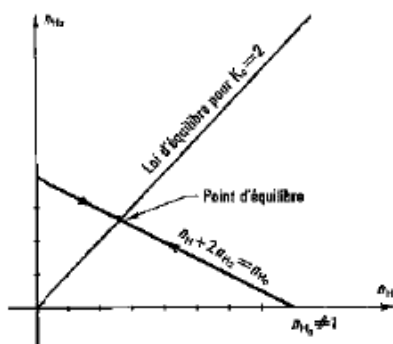


Fig. 9 Détermination du point d'équilibre et chemins réactionnels du mélange (H , H_2)

La loi d'équilibre est, dans l'espace des compositions, un faisceau de deux droites issues de l'origine dont une seule est située dans le premier cadran.

6 DEUXIÈME APPLICATION : THÉORIE CINÉTIQUE D'UN MÉLANGE DE GAZ PARFAITS

Un certain nombre de concepts rationnels utilisables en cinétique chimique ont été donnés par R. Aris [1], nous ne les exposerons pas ici. Nous nous poserons

plutôt le problème de James Wei [3] relatif aux chemins réactionnels intervenant dans les mélanges réagissants, on appelle ainsi la courbe décrite par l'extrémité du vecteur composition au cours du temps dans une évolution cinétique. L'auteur a déterminé des lois

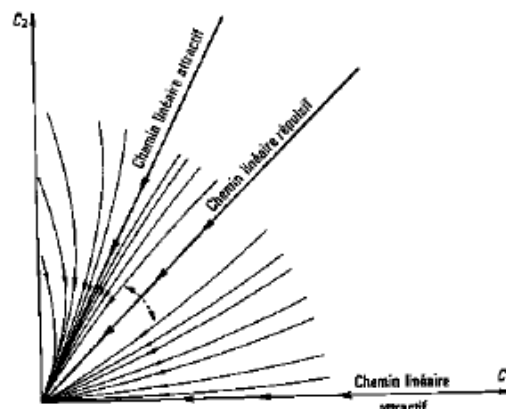


Fig. 10 Illustration du «théorème du porc-épic». Les flèches en pointillés indiquent l'effet répulsif du chemin réactionnel linéaire de direction $(1, 1)$

générales en procédant de façon rationnelle au moyen des théorèmes connus sur les opérateurs linéaires et multilinéaires.

Ainsi, son étude aboutit à un théorème, valable pour les sous-systèmes ouverts d'un système chimique fermé, qu'il appelle théorème du porc-épic; d'après ce théorème il existe toujours des solutions linéaires aux équations cinétiques non linéaires d'un système ouvert, telles que tous les chemins réactionnels s'en rapprochent indéfiniment au bout d'un temps infini, ou à défaut, il existe des points d'équilibre.

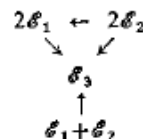
Nous n'entrerons pas dans le détail de cette théorie, mais nous choisirons quelques exemples intéressants qui peuvent laisser entrevoir quelques aspects de son expansion future.

Par contre, nous examinerons certaines propriétés cinétiques des systèmes chimiques fermés.

Afin de mieux comprendre le problème qui nous occupe, nous commencerons par donner deux exemples étudiés par J. Wei qui montrent bien le type de résultat qualitatif auquel l'on peut aboutir.

6.1 Exemples de recherches des chemins réactionnels

Un chemin réactionnel est, répétons-le, le lieu de l'extrémité du vecteur composition lors d'une évolution chimique, nous nous proposons d'étudier les chemins réactionnels du système défini en chimie classique par :



c'est un système fermé. Par contre, le système formé par les espèces \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 est un sous-système ouvert.

Nous utiliserons ici les concentrations volumiques (nombre de moles par unité de volume), cela n'est pas un obstacle car les lois et le formalisme précédents employés pour les concentrations massiques peuvent être étendus aisément aux concentrations volumiques d'un emploi souvent plus commode en cinétique chimique (cela serait l'inverse en mécanique des fluides).

c_1 et c_2 désignant les concentrations volumiques des espèces \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 nous nous donnons la cinétique suivante :

$$\frac{dc_1}{dt} = -4c_1^2 + c_2^2 - 6c_1c_2,$$

$$\frac{dc_2}{dt} = -3c_2^2 - 6c_1c_2,$$

où t désigne le temps.

L'équilibre est obtenu pour $c_1 = c_2 = 0$, on a alors

$$dC_1/dt = dC_2/dt = 0.$$

Tout chemin réactionnel passera donc par l'origine du système d'axes représentant l'espace des compositions de dimension 2.

Un chemin réactionnel linéaire sera une droite d'équation :

$$c_2 = mc_1;$$

on obtient alors trois solutions pour la pente du chemin linéaire :

$$m = 0, \quad m = 1, \quad m = 2.$$

Les chemins réactionnels sont représentés par la figure 10. On constate que deux de ces chemins linéaires sont attractifs, c'est-à-dire que tous les chemins réactionnels tendent à s'en rapprocher, et que le troisième est répulsif.

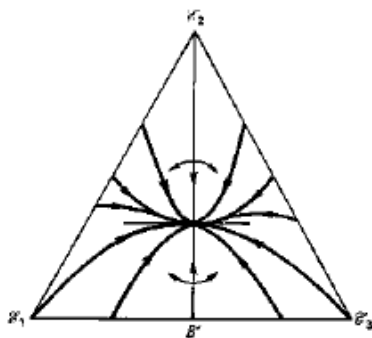


Fig. 11 Le chemin réactionnel linéaire est BB' , il est répulsif, la tangente au point d'équilibre, qui est parallèle à AC , est attractive

La détermination expérimentale des chemins linéaires attractifs est possible, il suffit de se donner des compositions initiales variées et de tracer les allures

des chemins réactionnels. Remarquons que cela n'est possible que pour des réactions suffisamment lentes.

La connaissance des chemins linéaires est importante, elle permet de trouver des mélanges pour lesquels les rapports de concentration ne varient pas au cours du temps et aussi de préciser une loi cinétique mal connue.

Enfin, cet exemple est une illustration directe du théorème du porc-épic cité plus haut.

Un second exemple représenté sur la figure 11 est relatif au mélange réagissant formé des espèces $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$, et \mathcal{E}_3 et des réactions



avec la cinétique :

$$\begin{cases} \frac{dc_1}{dt} = -c_1^2 + c_2^2 \\ \frac{dc_2}{dt} = c_1^2 - 2c_2^2 + c_3^2 \\ \frac{dc_3}{dt} = c_2^2 - c_3^2 \end{cases}$$

Il s'agit cette fois d'un système fermé et l'on a $c_1 + c_2 + c_3$ comme invariant. Les chemins réactionnels sont représentés dans leur plan sur la figure 11, les côtés du triangle équilatéral sont simplement des limites impliquées par le fait que les concentrations ne peuvent être négatives.

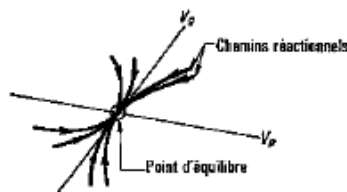


Fig. 12 Allure des chemins réactionnels dans une évolution à deux réactions indépendantes au voisinage du point d'équilibre

6.2 | Cinétique polynomiale des mélanges de gaz parfaits

Nous envisageons d'étudier le mélange de gaz parfaits défini au paragraphe 4, d'un point de vue cinétique.

Rappelons que ce mélange réagissant est formé de N espèces $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_N$, et de K réactions $\mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_K$ formant une matrice N de rang R .

Définition

On dit que l'on a affecté une cinétique à un mélange réagissant lorsque l'on s'est fixé K relations du type :

$$\xi_r = f_r(T, p, n) \quad \text{ou} \quad \xi_r = g_r(T, p, c) \quad (18)$$

où ξ_r est le degré d'avancement de la réaction \mathcal{R}_r , $\dot{\xi}_r$ est la dérivée par rapport au temps de ξ_r , n est le

vecteur composition massique, e le vecteur correspondant ayant pour composantes les compositions volumiques, on a $e = \rho n$ où ρ est la masse volumique du mélange, f , et g , sont des fonctions réelles.

Les propriétés des mélanges réagissants nous indiquent que l'on a

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{r=1}^K \mathcal{R}_r \xi_r, \quad (19)$$

ou si ξ est le vecteur de composante générale ξ_r ,

$$\frac{dn}{dt} = N \xi. \quad (20)$$

Nous n'envisageons ici que des réactions simples, c'est-à-dire pour lesquelles la cinétique est de la forme :

$$\rho \xi_r = k_r' \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu_{jr}'} - k_r'' \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu_{jr}''}, \quad (21)$$

où ρ est la masse volumique du mélange égale à

$$\frac{p}{nRT}$$

avec

$$n = \sum_{j=1}^N n_j$$

(loi d'état des mélanges de gaz parfaits).

k_r' et k_r'' sont des fonctions positives de la température appelées vitesses spécifiques de la réaction \mathcal{R}_r , ν_{jr}' et ν_{jr}'' sont deux entiers positifs tels que $\nu_{jr}' - \nu_{jr}'' = \nu_{jr}$, coefficient stoechiométrique.

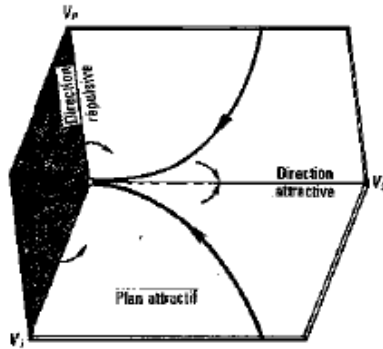


Fig. 13 Chemins réactionnels dans une évolution à trois réactions indépendantes au voisinage du point d'équilibre. Les trois chemins réactionnels représentés sont contenus dans les trois plans propres

A l'équilibre, on a $\xi = 0$, cette remarque permet de relier le second membre de l'équation (21) aux potentiels thermodynamiques et l'on obtient :

$$\xi_r = \lambda_r (1 - e^{-M_r}) \quad (22)$$

avec :

$$\lambda_r = \frac{k_r'}{\rho} \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu_{jr}'} > 0,$$

et finalement :

$$\frac{dn}{dt} = N \begin{bmatrix} \lambda_1 (1 - e^{-M_1}) \\ \vdots \\ \lambda_K (1 - e^{-M_K}) \end{bmatrix}. \quad (23)$$

Au voisinage de l'équilibre et à température et pression constantes (les autres cas pourront être examinés, la méthode est la même pour un mélange à masse volumique constante par exemple), ces équations peuvent être linéarisées, on peut écrire :

$$M_r = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial M_r}{\partial n_j} \right)_{p,T} (n_j - n_e)^e,$$

où l'exposant e indique les valeurs de l'équilibre, et l'on obtient finalement l'égalité :

$$\frac{dn}{dt} + N \begin{bmatrix} \lambda_1' \dots 0 \\ \vdots \\ 0 \dots \lambda_K' \end{bmatrix} \mathcal{N} \begin{bmatrix} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n} \right)^e \dots 0 \\ \vdots \\ 0 \dots \left(\frac{1}{n_N} - \frac{1}{n} \right)^e \end{bmatrix} (n - n_e) = 0 \quad (24)$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$\frac{dn}{dt} + A^e E^e (n - n_e) = 0 \quad (25)$$

où les matrices A^e et E^e sont symétriques et ont leurs valeurs propres non négatives, on peut démontrer aisément que les valeurs propres $1/\tau_j$ du produit $A^e E^e$ sont aussi non négatives. τ_j a la dimension d'un temps et est appelé temps chimique de l'évolution.

Cependant les valeurs propres $1/\tau_j$ non nulles sont au nombre de R seulement au maximum puisque la matrice N est de rang R .

Au voisinage de l'équilibre on pourra donc écrire la solution de (25) sous la forme d'une somme vectorielle :

$$n - n_e = \sum_{r=1}^R a_r V_r e^{-t/\tau_r}, \quad (26)$$

où a_r est un coefficient déterminé par la composition initiale à l'instant $t=0$, et où V_r est un vecteur propre de la matrice du système (25). Les τ_r sont appelés temps chimiques du système réagissant à pression et température constantes (on pourrait définir des temps chimiques pour d'autres évolutions, les résultats sont qualitativement identiques).

Ainsi ont été mises en évidence R directions particulières au point d'équilibre. Nous allons interpréter qualitativement ce résultat dans différents cas :

Cas 1 : $R=1$; l'espace des réactions propres engendré par les K réactions est de dimension 1, les variations des compositions sont alors contenues dans un sous-espace de dimension 1 de l'espace des compositions à N dimensions, c'est-à-dire que le chemin réactionnel est une droite fixe $n - n_e = a V e^{-t/\tau}$, V étant colinéaire aux réactions, ce résultat était prévu par l'équation (19) et n'apporte rien de nouveau (fig. 9).

Cas 2 : $R = 2$; l'espace des réactions engendré est de dimension 2, les variations de composition ont lieu dans un plan comme le prévoit l'équation (19). Si l'on appelle τ_g le plus grand temps chimique et τ_p le plus petit, il est évident que pour une composition initiale $n_i = n_e + a_p V_p + a_g V_g$ avec a_p et a_g non nuls, on aura au bout d'un temps infini :

$$n - n_e \approx a_g V_g e^{-t/\tau_g},$$

ce qui implique que la tangente à tout chemin réactionnel est au point d'équilibre parallèle à la direction du vecteur V_p . Nous dirons que cette direction est attractive. Par contre, la direction de V_g est répulsive. L'allure de l'évolution au voisinage de l'équilibre est représentée sur la figure 12 dans le plan des chemins réactionnels. L'espace des compositions ne pouvant être représenté dans un cas quelconque nous avons seulement représenté ce plan.

Cas 3 : $R = 3$; les variations de compositions ont lieu dans un espace de dimension 3. Si τ_p, τ_i et τ_g sont les temps chimiques, avec $\tau_p < \tau_i < \tau_g$, les allures des chemins réactionnels sont représentées sur la figure 13. Trois chemins réactionnels ont été tracés contenus dans les plans formés par les vecteurs propres V_p, V_i, V_g , cela suffit à montrer les répulsions et les attractions. En réalité, un chemin réactionnel quelconque sera une courbe gauche. On voit que V_p est répulsif et que V_g est attractif dans toutes les directions.

Dans le cas où R est supérieur à trois, il est impossible de faire une représentation complète, il faut décomposer l'espace en ses divers plans (V_i, V_p), les figures sont alors analogues à la figure 12.

Remarque

La figure 10 peut s'interpréter de la même façon. L'équation obtenue est :

$$\frac{dc}{dt} + \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 \\ -2 & 4 & -2 \\ 0 & -2 & 2 \end{bmatrix} (c - c_e) = 0$$

Les valeurs propres sont 0, 2 et 6 et les vecteurs propres :

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \text{ pour la valeur propre } 2 : \tau_p = \frac{1}{2},$$

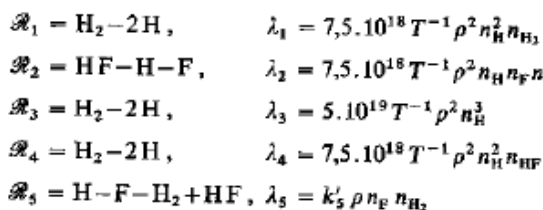
et

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ pour la valeur propre } 6 : \tau_p = \frac{1}{6}.$$

Ils sont parallèles au plan de réaction. On obtient donc au point d'équilibre une direction parallèle à AC qui est attractive et une direction BB' répulsive qui est en même temps un chemin linéaire.

Exemple

On considère le mélange réagissant formé des espèces : H, F, H₂ et HF, des réactions suivantes auxquelles sont associés les coefficients λ_i :



Les coefficients et variables sont exprimés dans le système CGS, la température T est égale à 3689,7881 °K et la pression p est de 1 atm, k'_5 , vitesse spécifique de la réaction \mathcal{R}_5 , peut être choisie.

A l'équilibre, on trouve :

$$\begin{cases} n_{\text{H}_2}^e = 0,006291 \text{ moles/g}, \\ n_{\text{HF}}^e = 0,045950 \text{ moles/g}. \end{cases}$$

Les quatre premières réactions sont des réactions de formation et forment un système de rang 2. La cinquième réaction est appelée réaction de couplage. Nous avons étudié les trois cas :

$$\lambda_5^e = 0, \quad \lambda_5^e = 100, \quad \text{et} \quad \lambda_5^e = 1000 \text{ moles/g} \times \text{sec}.$$

Avec les notations précédentes on a ici :

$$N = 4, \quad L = L' = 2, \quad R = 2.$$

La représentation des chemins réactifs est faite dans les figures 14a, 14b et 14c, dans le plan ($n_{\text{H}_2}, n_{\text{HF}}$). Les chemins réactionnels sont donc représentés en projection sur ce plan. On observe les deux directions propres, l'une attractive (traits pleins), l'autre répulsive (traits pointillés), au point d'équilibre. On constate l'effet de rotation provoqué par la réaction de couplage. Les variations de composition sont limitées par les conditions $n_{\text{H}_2} > 0, n_{\text{HF}} > 0$, l'extrémité du vecteur composition se situe donc à l'intérieur du trapèze rectangle limité par les axes de coordonnées et les droites :

$$n_{\text{HF}} = n_{\text{F}}^0 \quad \text{et} \quad 2n_{\text{H}_2} + n_{\text{HF}} = n_{\text{H}}^0.$$

En général, les systèmes chimiques fermés ne possèdent pas de chemins linéaires. Les résultats sont donc limités de ce fait. Cependant, cette étude permet de mettre en évidence un certain nombre de propriétés du mélange au voisinage de l'équilibre.

D'autre part, il est possible d'étudier des évolutions autres que celles à pression et température constantes : par exemple, on peut étudier un mélange en supposant que l'évolution est adiabatique et à volume massique constant. Dans toutes ces évolutions stables, le point d'équilibre est unique. Mais il peut être intéressant aussi d'étudier une évolution où la position du point d'équilibre change au cours du temps comme c'est le cas dans un écoulement gazeux. La représentation du phénomène dans l'espace des compositions est sûrement intéressante là aussi.

Exemple

Un exemple plus simple est celui du mélange réagissant formé des espèces H et H₂. Il n'existe qu'une seule réaction propre $\mathcal{R} = \text{H}_2 - 2\text{H}$ et nous nous donnons la loi cinétique suivante :

$$\begin{bmatrix} \frac{dn_{\text{H}}}{dt} \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \\ 1 \end{bmatrix} \frac{1}{\rho} [k'(\rho n_{\text{H}})^2 - k''\rho n_{\text{H}_2}] \rho n.$$

Le chemin réactionnel est unique, c'est la droite des variations de composition. Dans ce cas où l'on a $R = 1$, il n'existe bien sûr aucune direction répulsive.

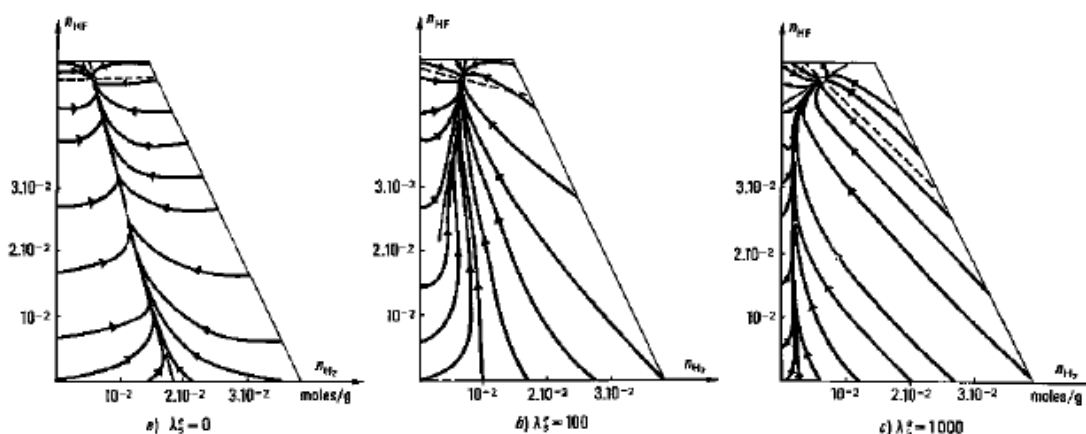


Fig. 14a, b et c Chemins réactionnels du mélange d'hydrogène et de fluor. Au point d'équilibre, la direction propre répulsive est en pointillés, la direction propre attractive est en trait plein

mique, cela tend à prouver que l'analyse rationnelle n'aboutit pas seulement à des simplifications d'écriture des équations. Il est souhaitable qu'une telle démarche n'en reste pas à son début et connaisse de nouveaux développements autant dans la mise en place des concepts de base nécessaires que dans les applications.

Ce cas est représenté sur la figure 9, les flèches indiquant le sens de déplacement de l'extrémité du vecteur composition au cours du temps. Lorsque celui-ci tend vers l'infini, on tend vers le point d'équilibre.

7 CONCLUSION

L'utilisation de l'algèbre linéaire, des espaces vectoriels et des treillis permet de traiter de façon simple certains problèmes soulevés par les mélanges complexes réagissants. Les algèbres linéaire et multilinéaire sont, comme le souligne James Wei, des moyens d'investigation intéressants en cinétique chi-

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ARIS, Rutheford, Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, vol. 19, n° 2, 1965.
- [2] CASSELS, J. W. S., *An introduction to the Geometry of Numbers*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1959.
- [3] WEI, James, Structure of complex chemical reaction systems, *J. E. C.*, vol. 4, n° 2, mai 1965.
- [4] BARRERE, M., Aerothermochemistry of the combustion products, pp. 140-155, *Rocket Propulsion*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-NewYork-Princeton, 1960.