



HAL
open science

**Quelques aspects de la chimie des systèmes complexes.
Revue Générale de Thermique, vol. 10, n° 120, déc.
1971, pp. 1051-1058.**

Roger Prud'Homme

► **To cite this version:**

Roger Prud'Homme. Quelques aspects de la chimie des systèmes complexes. Revue Générale de Thermique, vol. 10, n° 120, déc. 1971, pp. 1051-1058.. Revue Générale de Thermique, 1971. hal-02005170

HAL Id: hal-02005170

<https://hal.science/hal-02005170v1>

Submitted on 3 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.

Quelques aspects de la chimie des systèmes complexes

par

R. PRUD'HOMME⁽¹⁾

Docteur ès-Sciences Physiques

Le traitement de systèmes composites mettant en jeu de nombreux phénomènes et comportant un certain degré de complexité nécessite l'introduction d'une algèbre linéaire, relativement simple.

Nous avons demandé à M. R. Prud'homme, habitué à manier ces nouvelles méthodes, d'en donner une courte présentation pour ce qui concerne la manière de concevoir les ensembles chimiques et d'étudier leur évolution hors de l'équilibre.

L'exemple simple donné au début n'est là que pour expliquer aisément la représentation des espèces et des réactions; les méthodes présentées ne sont en effet utiles que dans le traitement global de cas complexes.

Nous avons pensé que la cinétique de plus en plus fouillée des réactions de combustion justifiait cet aperçu sommaire, les lecteurs de la *Revue Générale de Thermique* risquent de rencontrer de plus en plus fréquemment dans la littérature les méthodes ici présentées. L'exposé est évidemment incomplet; c'est la raison pour laquelle une bibliographie assez importante l'accompagne.

E. A. BRUN
Membre de l'Institut.

I. — INTRODUCTION

De nombreux domaines de la science interagissent les uns sur les autres, parfois pour former de nouvelles branches, mais souvent plus simplement, parce que les divisions rigides sont de moins en moins représentatives de la réalité de la matière en l'état actuel de nos connaissances. Il en est ainsi pour la chimie.

L'aérodynamique à haute température, celle des corps de rentrée, l'astrophysique, la géophysique, sont concernées par la chimie moderne.

Inversement, celle-ci fait appel à d'autres sciences qui deviennent nécessaires à son propre développement. Ainsi, un réacteur chimique n'est plus aujourd'hui un simple récipient où l'on recueillera les produits d'une réaction chimique

unique, mais un système où interviennent le plus souvent des processus divers en compétition les uns avec les autres et il est nécessaire de faire le bilan des phénomènes qui ont lieu au cours du temps, d'optimiser le réacteur ou la série de réacteurs en fonction d'impératifs divers. Pour traiter ces problèmes, le chimiste utilisera donc la thermodynamique, les mathématiques, la mécanique des fluides, beaucoup plus qu'auparavant [1].

Ce développement de la chimie en relation avec celui des autres disciplines oblige de plus en plus à concevoir l'étude des corps et des réactions chimiques dans des conditions nouvelles telles que les hautes températures (propulsion des fusées, corps de rentrée), les très hautes pressions (géo-chimie), un nouvel état de la matière (plasmas), etc. Les systèmes chimiques deviennent alors de plus en plus complexes tant par le nombre de

(1) Laboratoire d'Aérothermique du C.N.R.S., 4 ter, route des Gardes, 92 - Meudon.

corps qu'ils contiennent, par le nombre important des réactions chimiques qu'ils mettent en jeu, que par le caractère des interactions ayant lieu entre les divers phénomènes.

Ainsi, le mouvement qu'opère aujourd'hui la chimie, oblige-t-il à transformer quelque peu nos concepts et nos méthodes. S'il existe un besoin certain d'approfondir, il en existe un autre non moins nécessaire de simplifier, de rationaliser [2]. L'étude de la rentrée d'un corps dans l'atmosphère fait intervenir, par exemple, 54 réactions chimiques [3], dans un tel cas, apparaît bien la nécessité d'une connaissance toujours plus poussée de la cinétique chimique, ainsi que d'une certaine simplification [4].

Nous voulons montrer, dans cet article, quelques aspects des efforts faits actuellement dans le sens d'une rationalisation. Dans une première partie, sera présentée une nouvelle manière de concevoir les ensembles chimiques. Une seconde partie montrera qu'il est possible d'introduire de manière rationnelle la thermodynamique des phénomènes irréversibles dans l'étude de l'évolution de ces ensembles chimiques.

2. — REPRÉSENTATION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE COMPLEXE

2.1. — Espèces chimiques.

Nous nous intéressons ici aux propriétés communes à toutes les espèces d'un mélange chimique.

Nous savons que les espèces de la chimie classique (molécules, atomes, ions, électrons) sont formés à partir d'un nombre fini d'éléments du tableau de Mendéléev. Chaque espèce peut ainsi être considérée comme un vecteur d'un espace dont la base est constituée par des éléments naturels [5]. Ainsi les éléments naturels H et O forment une base permettant d'engendrer les espèces chimiques constituant l'ensemble :

$$E = \{H, O, H_2, O_2, OH, H_2O, O_3, H_2O_2, HO_2\} \quad (1)$$

Chaque espèce chimique du mélange peut ainsi s'exprimer comme une combinaison linéaire des vecteurs de base **H** et **O**.

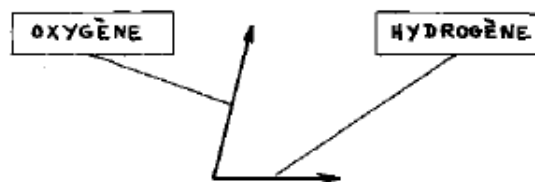
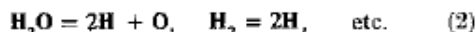


FIG. 1. — Eléments de base du sous-ensemble $E = \{H, O, H_2, O_2, OH, H_2O, O_3, H_2O_2, HO_2\}$

Ainsi :



Dans ce cas simple d'un espace vectoriel à deux dimensions, nous pouvons représenter les espèces de l'ensemble E sur un diagramme (fig. 2), chaque espèce étant un vecteur dont l'extrémité constitue un point du diagramme; mais toutes les espèces mises ainsi en évidence ne font pas partie du mélange. D'une manière générale, les espèces forment un sous-ensemble de l'espace vectoriel engendré par une base donnée. Les espèces à composantes négatives, en particulier, ne correspondent jamais à quelque chose de réel.

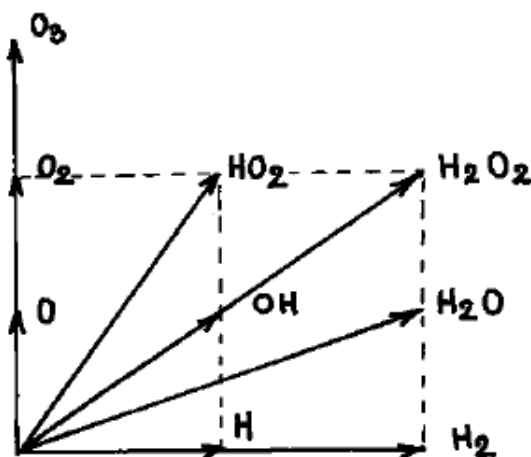


FIG. 2. — Sous-ensemble E des espèces.

Les composantes de chaque vecteur ainsi défini peuvent être représentées dans un tableau (ou matrice) α :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 1 & 1 & 3 & 2 & 2 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

chaque colonne de la matrice α , de composantes α_{ij} , est une espèce chimique. Nous voyons que la donnée des éléments de base **H** et **O** et de la matrice α suffit à définir la nature du mélange.

Remarquons que les éléments naturels ne sont pas les seuls à pouvoir former une base. Nous pourrions ainsi envisager d'autres bases pour décrire un ensemble chimique E . Pour les calculs d'équilibre chimique par exemple [6], il peut être intéressant d'exprimer les espèces non plus à partir des éléments chimiques, mais au moyen d'un nombre égal d'autres espèces. Ceci est indispensable pour le calcul : en effet, la méthode citée fait intervenir des itérations et il est nécessaire de choisir les espèces prépondérantes comme

espèces de base si l'on veut que la convergence ait lieu. Prenons par exemple la base $B = \{O_2, H_2O\}$ au lieu de $A = \{H, O\}$ pour décrire l'ensemble E défini par l'égalité (1). On obtient alors une matrice β au lieu de la matrice α de la relation (3). Si D définit le changement de base $A \rightarrow B$, nous pouvons exprimer β au moyen de D et α . Nous avons en effet :

$$E = A \alpha = B \beta \quad (4)$$

$$B = A D$$

et nous en déduisons que :

$$\alpha = D \beta \quad (5)$$

ou que

$$\beta = D^{-1} \alpha \quad (6)$$

Dans l'exemple précédent :

$$\{O_2, H_2O\} = \{H, O\} \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

et :

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}, \quad D^{-1} = \begin{bmatrix} -1/4 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

$$D D^{-1} = D^{-1} D = 1, \text{ matrice unité.}$$

La matrice β de l'équation (6) est donc ici :

$$\beta = \begin{bmatrix} -1/4 & 1/2 & -1/2 & 1 & 1/4 & 0 & 3/2 & 1/2 & 3/4 \\ 1/2 & 0 & 1 & 0 & 1/2 & 1 & 0 & 1 & 1/2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

On peut vérifier que les colonnes de la matrice β représentent bien les espèces de l'ensemble E exprimées dans la base B . Ainsi :

$$H = -1/4 O_2 + 1/2 H_2O, \quad (10)$$

est bien donné par la première colonne.

Alors que dans une base A d'éléments chimiques, toute espèce a ses composantes entières et positives, nous voyons que dans une base quelconque il n'en est plus de même (fig. 3).

Cette assimilation des espèces chimiques à des vecteurs conduit à la notion d'indépendance des espèces à partir de la définition de l'indépendance linéaire de vecteurs. Le nombre maximal d'espèces indépendantes est toujours égal au rang de la matrice α , donc à celui d'une matrice β quelconque. Le rang de la matrice α définie par la relation (3) est égal à 2, c'est aussi celui de la matrice β de l'égalité (9).

La représentation graphique tombe en défaut dès que la dimension de l'espace considéré dépasse le nombre 3.

2.2. — Réactions chimiques.

L'ensemble des espèces ayant été défini, nous pouvons décrire de la même manière les réactions chimiques. Considérons l'ensemble E des espèces défini précédemment et associons à chaque espèce

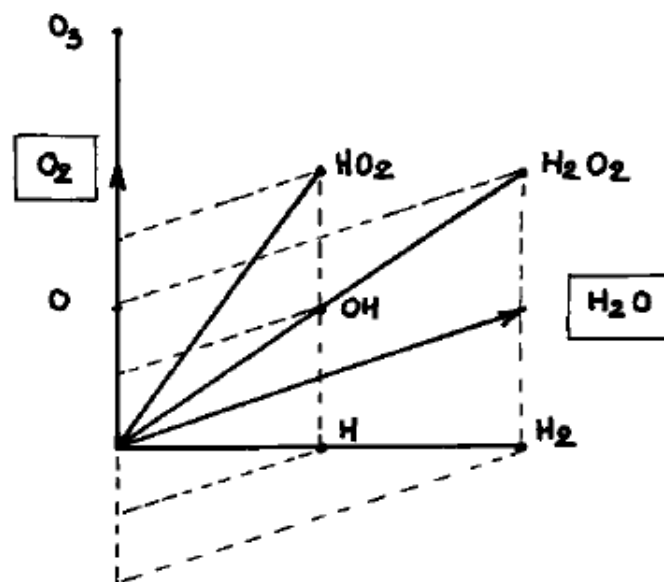


FIG. 3. — Sous-ensemble E des espèces dans la base $B = \{O_2, H_2O\}$

un vecteur de base d'un espace vectoriel, qui aura ainsi une dimension égale au nombre d'espèces chimiques.

Pour permettre une représentation graphique, nous considérons l'ensemble $E = \{H_2, O_2, H_2O\}$ défini sur la base $A = \{H, O\}$. Les espèces de E forment une base $F = \{H_2, O_2, H_2O\}$ de l'espace vectoriel envisagé. Tout vecteur de cet espace est par définition une réaction chimique.

Toutefois, si nous concevons bien ici que la réaction :



puisse être représentée par le vecteur :

$$R = \begin{bmatrix} -1 \\ -1/2 \\ 1 \end{bmatrix} = -H_2 - 1/2 O_2 + H_2O \quad (12)$$

de l'espace considéré, nous concevons mal par contre que le vecteur :

$$R' = H_2 - O_2 \quad (13)$$

par exemple, puisse être assimilé à une réaction chimique. Aussi, pour compléter notre définition vectorielle de la réaction, devons nous ajouter la notion d'équilibre des réactions.

Une réaction chimique sera dite équilibrée si le vecteur représentatif de cette réaction est tel que :

$$\alpha R = 0. \quad (14)$$

0 étant le vecteur nul. L'équation (14) est générale et définit complètement l'équilibre des réactions chimiques.

Pour l'ensemble $E = \{H_2, O_2, H_2O\}$ défini sur la base $A = \{H, O\}$ la matrice α est :

$$\alpha = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{bmatrix}. \quad (15)$$

L'ensemble des réactions équilibrées sera défini par la relation (14) c'est-à-dire par :

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \quad (16)$$

les coefficients $a_1, a_2,$ et a_3 sont les composantes (coefficients stoechiométriques) de la réaction équilibrée.

En développant l'équation (16), nous obtenons :

$$\begin{cases} a_1 + a_3 = 0, \\ 2a_2 + a_3 = 0. \end{cases} \quad (17)$$

Les relations (17) définissent une droite dans l'espace des réactions, lieu des extrémités des vecteurs « réactions équilibrées ». La réaction R définie par :

$$\begin{cases} a_1 = -1 \\ a_2 = -1/2 \\ a_3 = 1 \end{cases} \quad (18)$$

est un point de cette droite (fig. 4); la réaction R' de la formule (13) pour laquelle :

$$\begin{cases} a_1 = +1 \\ a_2 = -1 \\ a_3 = 0 \end{cases} \quad (19)$$

ne fait pas partie du sous-ensemble défini par la droite (17).

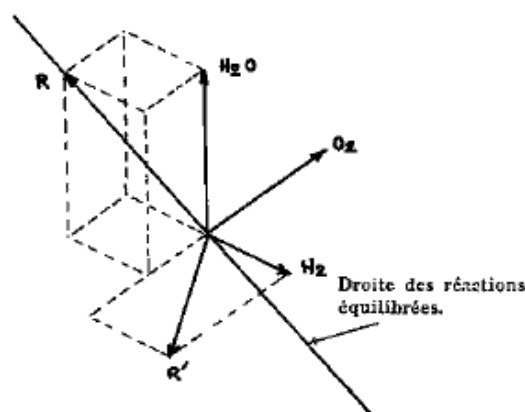


FIG. 4. — Espace des réactions de l'ensemble $E = \{H_2, O_2, H_2O\}$ et sous-ensemble des réactions équilibrées

Si K réactions chimiques sont envisagées entre les espèces de l'ensemble E , on introduit une matrice de coefficients stoechiométriques N dont les colonnes sont les vecteurs réaction. La condition d'équilibre des réactions devient alors :

$$\alpha N = 0, \text{ matrice nulle.} \quad (20)$$

On peut montrer que si L est le nombre maximal d'espèces chimiques indépendantes (ici $L = 2$) et N le nombre d'espèces (ici $N = 3$), le rang de la matrice N des réactions équilibrées est au plus égal à $N - L$ (ici $N - L = 1$).

La notion de réactions indépendantes peut s'introduire de la même manière que celle d'espèces indépendantes, déjà mentionnée.

Les compositions chimiques sont définies à partir du même formalisme qui permet de mettre en évidence le nombre des degrés de liberté interne d'un système chimique. Enfin la cinétique chimique et les propriétés thermodynamiques des corps permettent de développer une théorie générale des mélanges chimiques complexes [7].

Nous ne poursuivrons pas cependant plus loin cet exposé. Il nous faut insister sur un point : si l'intérêt d'une rationalisation de la définition de concepts de base et de postulats, n'est pas évident pour des mélanges comportant peu d'espèces et de réactions, il devient manifeste lorsque l'on a affaire à un grand nombre d'espèces et de réactions, pour lesquelles la représentation graphique

L'utilisation des matrices α et N permettra d'écrire d'une manière simple les équations de l'écoulement en fonction des paramètres thermodynamiques et des $N - L = 10$ variables chimiques indépendantes. La forme sous laquelle les différentes grandeurs apparaissent (forme vectorielle ou matricielle) se prête bien au calcul à l'ordinateur.

3. — SYSTÈMES HORS D'ÉQUILIBRE SUIVANT NAPOLITANO

3.1. — Système composite.

Nous donnons ici quelques éléments du formalisme utilisé par NAPOLITANO dans sa théorie de la thermodynamique [8]. Cette théorie est élaborée à partir d'un nombre restreint de postulats fondamentaux que nous ne rappellerons pas ici. Il s'agit pour nous de se rendre compte de l'analogie qui existe entre les différents types de systèmes composites en équilibre ou non. Nous admettrons qu'un système est, à tout instant, décomposable en un nombre suffisant de sous-systèmes, chacun d'entre eux étant lui-même dans un état d'équilibre, mais les sous-systèmes n'étant pas en équilibre mutuel.

Considérons deux gaz parfaits et imaginons pour les gaz une série de situations :

- gaz séparés par une paroi fixe ou mobile, adiabatique ou diatherme ;
- gaz mélangés, en équilibre chimique ou figés. Chaque gaz a une énergie interne :

$$E_i = T_i S_i - p_i \mathcal{V}_i + g_i m_i, \quad i = 1, 2. \quad (25)$$

T_i , S_i , p_i , \mathcal{V}_i , g_i et m_i désignant respectivement la température, l'entropie, la pression, le volume, le potentiel chimique massique, la masse du gaz i .

L'énergie interne totale des gaz est, dans tous les cas :

$$E = E_1 + E_2 \quad (26)$$

Leur entropie est :

$$S = S_1 + S_2, \quad (27)$$

et la masse totale est :

$$m = m_1 + m_2. \quad (28)$$

L'expression de l'énergie totale du système est alors :

$$E = T_1 S + (T_2 - T_1) S_2 - p_1 \mathcal{V}_1 - p_2 \mathcal{V}_2 + g_1 m + (g_2 - g_1) m_2. \quad (29)$$

Envisageons maintenant plusieurs situations pour ce système que nous supposons fermé

$$(m = \text{cte}).$$

3.2. — Gaz séparés par une paroi imperméable.

La masse m_2 est alors fixée. Nous introduisons le volume total :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2. \quad (30)$$

Il nous faut distinguer les paramètres externes des paramètres internes du système : les paramètres externes sont les grandeurs globales telles que E , S , \mathcal{V} , m ; les grandeurs internes dépendent de la structure du système, dans le cas présent il s'agit de S_2 , \mathcal{V}_2 , m_2 . La masse de chaque sous-système étant constante, nous aurons donc :

$$E = E(S, \mathcal{V}, S_2, \mathcal{V}_2) = T_1 S - p_1 \mathcal{V} + g_1 m + (T_2 - T_1) S_2 - (p_2 - p_1) \mathcal{V}_2 + (g_2 - g_1) m_2. \quad (31)$$

Dans un état d'équilibre du système, correspondant à des valeurs données des paramètres externes S et \mathcal{V} (m est fixé, comme déjà dit), l'énergie interne est stationnaire, de sorte que l'on peut écrire :

$$dE = (T_2 - T_1) dS_2 - (p_2 - p_1) d\mathcal{V}_2 = 0. \quad (32)$$

Les cas suivants se présentent alors pour l'équilibre :

— Paroi mobile et diatherme avec :

$$\begin{cases} T_2 = T_1, \\ p_2 = p_1. \end{cases} \quad (33)$$

L'équilibre est alors complet en ce sens que les sous-systèmes sont en équilibre mutuel (mis à part la chimie).

— Paroi mobile adiabatique :

$$\begin{cases} dS_2 = 0, \quad T_2 \neq T_1, \\ p_2 = p_1. \end{cases} \quad (34)$$

— Paroi fixe diatherme :

$$\begin{cases} T_2 = T_1, \\ d\mathcal{V}_2 = 0, \quad p_2 \neq p_1. \end{cases} \quad (35)$$

— Paroi fixe adiabatique :

$$\begin{cases} dS_2 = 0, \quad T_2 \neq T_1, \\ d\mathcal{V}_2 = 0, \quad p_2 \neq p_1. \end{cases} \quad (36)$$

Chaque fois que l'on oblige une variable interne à rester fixe, on introduit une contrainte. Le dernier état d'équilibre est totalement contraint. La figure 5 illustre les différentes configurations.

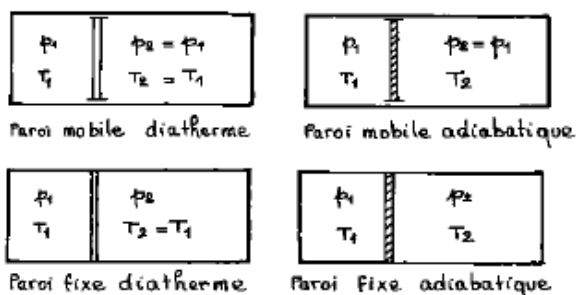


FIG. 5. — Différentes configurations pour un système fermé composite.

3.3. — Mélange de gaz.

Nous supposons que chaque constituant du mélange occupe tout le volume, de sorte que :

$$\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}. \quad (37)$$

La loi de DALTON permet d'écrire : $p = p_1 + p_2$.

L'énergie interne du système devient alors :

$$E = E(S, \mathcal{V}, S_2, m_2) = T_1 S - p \mathcal{V} + g_1 m + (T_2 - T_1) S_2 + (g_2 - g_1) m_2 \quad (38)$$

L'équilibre du système obtenu pour des valeurs fixées des paramètres externes S et \mathcal{V} est tel que l'énergie interne soit minimale de sorte que :

$$dE = (T_2 - T_1) dS_2 + (g_2 - g_1) dm_2 = 0. \quad (39)$$

On peut distinguer encore quatre cas :

— Mélange en équilibre chimique et thermique :

$$\begin{cases} T_2 = T_1 \\ g_2 = g_1 \end{cases} \quad (40)$$

— Mélange figé chimiquement :

$$\begin{cases} T_2 = T_1 \\ dm_2 = 0, g_2 \neq g_1 \end{cases} \quad (41)$$

— Mélange hors d'équilibre thermique :

$$\begin{cases} dS_2 = 0, T_2 \neq T_1 \\ g_2 = g_1 \end{cases} \quad (42)$$

Ce cas est peu réaliste.

— Mélange hors d'équilibre chimique et thermique :

$$\begin{cases} dS_2 = 0, T_2 \neq T_1 \\ dm_2 = 0, g_2 \neq g_1 \end{cases} \quad (43)$$

un exemple de cette dernière configuration est celui du plasma complètement ionisé pour lequel les ions et les électrons sont à des températures différentes.

3.4. — Modèles de fluides.

Ces exemples ont permis de présenter d'une manière très simplifiée un aspect nouveau de la thermodynamique. La description concernait les états d'équilibre, avec ou sans contraintes, d'un système composite.

Si maintenant nous voulons envisager une évolution dans le temps et dans l'espace, le mouvement d'un mélange de fluides par exemple, il nous faut faire un certain nombre d'hypothèses.

Une première hypothèse est que chaque particule du fluide obéit à une description de Lagrange.

Une seconde hypothèse est qu'à tout instant et en tout point de l'espace la particule de fluide est un système composite que l'on peut décrire par des paramètres d'état, comme précédemment, chaque sous-système étant en équilibre (cet équilibre changeant d'ailleurs au cours du temps) mais l'équilibre mutuel n'étant pas toujours réalisé entre les sous-systèmes. C'est la différence avec les résultats des paragraphes 3.1. et 3.2., où l'équilibre était réalisé sans contraintes ou avec contraintes fixes; ici les contraintes peuvent changer.

Pour fixer les idées, l'équation (39) deviendra, pour une masse donnée de fluide :

$$dE = T_1 dS - p d\mathcal{V} + (T_2 - T_1) dS_2 + (g_2 - g_1) dm_2. \quad (44)$$

Mais nous n'aurons plus nécessairement et simultanément :

$$T_2 - T_1 = 0 \quad \text{et} \quad dm_2 = 0, \quad (45)$$

ou :

$$T_2 - T_1 = 0 \quad \text{et} \quad g_2 - g_1 = 0. \quad (46)$$

Une évolution hors d'équilibre chimique par exemple, sera telle que $g_2 - g_1$ soit non nul et que la composition m_2 évolue au cours du temps.

Nous voyons là le moyen d'étudier des systèmes complexes pouvant faire intervenir des déséquilibres thermodynamiques ou chimiques, la notion de sous-systèmes pouvant s'appliquer aussi bien à l'ensemble des degrés de liberté des molécules (sous-systèmes de masse nulle) qu'à une espèce chimique.

MONTI et NAPOLITANO ont envisagé ainsi plusieurs modèles de fluides permettant de simplifier sensiblement les études d'écoulements irréversibles [8].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARRÈRE (M.), PRUD'HOMME (R.). — Aérothermo-chimie des écoulements homogènes. *Mémoires de Sciences Physiques, Gauthier-Villars*, 1970.
- [2] ARIS (R.). — Mathematical aspects of chemical reaction. *I & EC*, **61**, n° 6, 1969.
- [3] EVANS (J.S.), SCHEKNAYDER (C.J.), HUBER (P.W.). — Computation of ionisation in re-entry flowfields, *AIAA J.*, **8**, n° 6, 1970.
- [4] BRAY (K.N.C.). — Some engineering applications of high temperature chemical kinetics. Von Karman Institute for Fluid Dynamics. *Lecture series 37*, 1971.
- [5] ARIS (R.). — Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions. *Archive for rational mechanics and analysis*, **19**, n° 2, 1965.
- [6] BRINKLEY (S.R.). — Computation methods in combustion calculations. Combustion processes, high speed aerodynamics and jet propulsion. *Princeton University*, 1956.
- [7] WEI (J.), PRATER (C.D.). — Advances in catalysis, **13**, *Academic Press*, N-Y, 1962.
- [8] NAPOLITANO (L.G.). — Thermodynamique des systèmes composites. *Mémoires de Sciences Physiques, Gauthier-Villars*, 1971.

