

Annexes

- Annexe 1.** Fraction de concentration d'un constituant dans un mélange liquide par rapport au corps pur à l'état liquide p2
- Annexe 2.** Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre le chlorure de sodium et le chlorure de rubidium p5
- Annexe 3.** Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre le chlorure de sodium et le chlorure de rubidium p6
- Annexe 4.** Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau p7
- Annexe 5.** Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau p8
- Annexe 6.** Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau avec formation de la couche de solvatation de la paire d'ion du chlorure de sodium p9
- Annexe 7.** Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre l'acide laurique et l'acide oléique p10
- Annexe 8.** Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre l'acide laurique et l'acide oléique p11
- Annexe 9.** Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne p12
- Annexe 10.** Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne p13
- Annexe 11.** Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne avec formation d'un complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne p14
- Annexe 12.** Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et le racémate de l'acide tartrique p15
- Annexe 13.** Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et le racémate de l'acide mandélique p16
- Annexe 14.** Cinétique d'une réaction chimique entre deux molécules en phase gazeuse dans une enceinte p17
- Annexe 15.** Calcul de la constante K d'un équilibre chimique en fonction des rapports entre enthalpies de réaction et transition avec l'énergie cinétique de collision p31

Annexe 1. Fraction de concentration d'un constituant dans un mélange liquide par rapport au corps pur à l'état liquide

Soit un mélange binaire de deux espèces chimiques A et B, constituant une phase liquide homogène, de fractions molaires respectives x_A et x_B :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad [1]$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad [2]$$

$$x_A + x_B = 1 \quad [3]$$

Soient y_A et y_B les fractions massiques de A et B dans le mélange :

$$y_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad [4]$$

$$y_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad [5]$$

Avec

$$y_A + y_B = 1 \quad [6]$$

Les fractions massiques de A et B sont liées à leur fraction molaire par les relations :

$$y_A = \frac{x_A \cdot M_A}{x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B} \quad [7]$$

$$y_B = \frac{x_B \cdot M_B}{x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B} \quad [8]$$

Le volume massique v d'un corps est l'inverse de sa densité ρ :

$$v = \frac{1}{\rho} [9]$$

Le volume massique du mélange est dans le cas idéal la somme des volumes massiques de A et B :

$$v = v_A + v_B [10]$$

Soit :

$$v = \frac{y_A}{\rho_A} + \frac{y_B}{\rho_B} [11]$$

La masse volumique du mélange est donc égale à :

$$\rho = \frac{1}{\frac{y_A}{\rho_A} + \frac{y_B}{\rho_B}} [12]$$

La masse de A dans le mélange est le produit de la fraction massique de A avec la masse volumique du mélange :

$$m_A = y_A \cdot \rho [13]$$

La concentration de A dans le mélange est le rapport entre le nombre de mole et le volume :

$$[A] = \frac{n_A}{V} [14]$$

Avec :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} [15]$$

Donc :

$$[A] = \frac{y_A \cdot \rho}{M_A} [16]$$

La concentration de A pur à l'état liquide est :

$$[A]^* = \frac{\rho_A}{M_A \cdot V} [17]$$

La fraction de concentration z_A de A dans le mélange par rapport au corps pur est :

$$z_A = \frac{[A]}{[A]^*} [18]$$

Donc :

$$z_A = \frac{y_A \cdot \rho}{\rho_A} [19]$$

Soit :

$$z_A = \frac{x_A}{x_A + \frac{\rho_A \cdot M_B}{\rho_B \cdot M_A} \cdot (1 - x_A)} [20]$$

Annexe 2. Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre le chlorure de sodium et le chlorure de rubidium

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec le chlorure de rubidium en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

x_{NaCl}	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	NaCl	RbCl	Eutectique
0	-	993,0	818,6
0,1		948,2	
0,2		902,6	
0,3		856,0	
0,378	818,6	818,6	
0,4	829,9	-	
0,5	878,2		
0,6	922,1		
0,7	962,7		
0,8	1000,9		
0,9	1037,2		
1	1072,0		

Tableau 1. Températures de fusion du chlorure de sodium et du chlorure de rubidium dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 3. Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre le chlorure de sodium et le chlorure de rubidium

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec le chlorure de rubidium en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

X_{NaCl}	$T_{fus}(K)$		
	NaCl	RbCl	Eutectique
0	-	993,0	818,4
0,1		961,4	
0,2		927,4	
0,3		962,7	
0,4		881,0	
0,5		832,9	
0,529	818,4	818,4	
0,6	881,0	-	
0,7	928,1		
0,8	975,2		
0,9	1022,9		
1	1072,0		

Tableau 2. Températures de fusion du chlorure de sodium et du chlorure de rubidium dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 4. Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec l'eau en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

x_{NaCl}	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	NaCl	H ₂ O	Eutectique
0	-	273,2	273,1
$1,0 \cdot 10^{-4}$	273,1	273,1	
0,1	618,6	-	
0,2	708,9		
0,3	775,0		
0,4	829,9		
0,5	878,2		
0,6	922,1		
0,7	962,7		
0,8	1000,9		
0,9	1037,2		
1	1072,0		

Tableau 3. Températures de fusion du chlorure de sodium et de l'eau dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 5. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec l'eau en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

x_{NaCl}	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	NaCl	H ₂ O	Eutectique
0	-	273,2	273,1
$6,3 \cdot 10^{-5}$	273,1	273,1	
0,1	670,8	-	
0,2	768,1		
0,3	835,1		
0,4	887,1		
0,5	929,8		
0,6	966,1		
0,7	997,6		
0,8	1025,2		
0,9	1049,9		
1	1072,0		

Tableau 4. Températures de fusion du chlorure de sodium et de l'eau dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 6. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre le chlorure de sodium et l'eau avec formation de la couche de solvation de la paire d'ion du chlorure de sodium

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique du chlorure de sodium avec l'eau en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion qui prends en compte la formation de la première couche de solvation de la paire d'ions du chlorure de sodium, sont renseignées dans le tableau ci-après.

x_{NaCl}	$T_{fus}(K)$		
	NaCl	H ₂ O	Eutectique
0	-	273,2	257,0
0,1	257,0	257,0	
0,2	677,3	-	
0,3	777,2		
0,4	846,5		
0,5	900,6		
0,6	945,3		
0,7	983,3		
0,8	1016,5		
0,9	1045,8		
1	1072,0		

Tableau 5. Températures de fusion du chlorure de sodium et de l'eau dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en chlorure de sodium calculées avec le modèle cinétique de l'équilibre de fusion avec formation de la première couche de solvation de la paire d'ion du chlorure de sodium.

Annexe 7. Diagramme de phases thermodynamique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre l'acide laurique et l'acide oléique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'acide laurique avec l'acide oléique en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

$X_{\text{acide laurique}}$	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	Acide laurique	Acide oléique	Eutectique
0	-	286,8	283,1
0,1		285,0	
0,190	283,1	283,1	
0,2	284,2	-	
0,3	291,9		
0,4	297,6		
0,5	302,2		
0,6	306,1		
0,7	309,4		
0,8	312,4		
0,9	315,0		
1	317,5		

Tableau 6. Températures de fusion de l'acide laurique et de l'acide oléique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 8. Diagramme de phases cinétique calculé de l'équilibre de fusion du mélange entre l'acide laurique et l'acide oléique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'acide laurique avec l'acide oléique en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

$X_{\text{acide laurique}}$	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	Acide laurique	Acide oléique	Eutectique
0	-	286,8	283,2
0,1		285,4	
0,2		283,9	
0,244	283,2	283,2	
0,3	283,5	-	
0,4	293,5		
0,5	298,6		
0,6	303,1		
0,7	307,1		
0,8	310,8		
0,9	314,2		
1	317,5		

Tableau 7. Températures de fusion de l'acide laurique et de l'acide oléique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 9. Diagramme de phases liquide-solide thermodynamique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne

Les températures de fusion du mélange à invariant eutectique de l'acide laurique avec la lidocaïne en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

$X_{\text{acide laurique}}$	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	Acide laurique	Lidocaïne	Eutectique
0		340,7	298,1
0,1		333,3	
0,2		323,5	
0,3		312,8	
0,4		302,4	
0,44	298,1	298,1	
0,5	300,6		
0,6	304,6		
0,7	308,4		
0,8	311,8		
0,9	314,9		
1,0	317,5		

Tableau 8. Températures de fusion de l'acide laurique et de la lidocaïne dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation thermodynamique de l'équilibre de fusion.

Annexe 10. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne

Les températures de fusion du mélange à invariant eutectique de l'acide laurique avec la lidocaïne en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

$X_{\text{acide laurique}}$	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	Acide laurique	Lidocaïne	Eutectique
0	-	340,7	302,7
0,1		334,6	
0,2		328,1	
0,3		320,9	
0,4		313,1	
0,5		304,7	
0,512		302,7	
0,6	305,9	-	
0,7	309,1		
0,8	312,0		
0,9	314,9		
1	317,5		

Tableau 9. Températures de fusion de l'acide laurique et de la lidocaïne dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en acide laurique calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 11. Diagramme de phases liquide-solide cinétique calculé du mélange entre l'acide laurique et la lidocaïne avec formation d'un complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne

Les températures de fusion du mélange à invariant eutectique de l'acide laurique avec la lidocaïne en fonction de la fraction molaire en acide laurique, calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre fusion qui prends en compte la formation du complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne, sont renseignées dans le tableau ci-après.

$X_{\text{acide laurique}}$	$T_{\text{fus}}(\text{K})$		
	Acide laurique	Lidocaïne	Eutectique
0	-	340,7	284,2
0,1		333,3	
0,2		323,5	
0,3		312,8	
0,4		302,4	
0,5		293	
0,599	284,2	284,2	
0,616	284,4	-	
0,7	297,8		
0,8	306,2		
0,9	312,4		
1	317,5		

Tableau 10. Températures de fusion de l'acide laurique et de la lidocaïne dans leur mélange en fonction de la composition en acide laurique calculées avec l'équation cinétique de l'équilibre de fusion qui prends en compte la formation d'un complexe d'association entre l'acide laurique et la lidocaïne.

Annexe 12. Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et le racémate de l'acide tartrique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'énantiomères A(+) avec le racémate AA(+-) de l'acide tartrique en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+), calculées avec l'équation cinétique et thermodynamique de l'équilibre de fusion, sont renseignées dans le tableau ci-après.

x_A	$T_{fus}(K)$			
	A	AA	Eutectique	
0,5	-	479,2	440,9	
0,55		478,9		
0,60		478,1		
0,65		476,7		
0,70		474,6		
0,75		474,7		
0,80		467,7		
0,85		462,1		
0,90		453,7		
0,946		440,9		440,9
0,95		441,1		-
1	443,3			

Tableau 11. Températures de fusion de l'énantiomères A(+) et du racémate AA(+-) de l'acide tartrique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+) calculées avec l'équation des modèles thermodynamique et cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 13. Diagramme de phases liquide-solide calculé du mélange entre l'énantiomère (+) et le racémate de l'acide mandélique

Les températures de fusion du mélange binaire à invariant eutectique de l'énantiomères A(+) avec le racémate AA(+ $\bar{}$) de l'acide mandélique en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+) calculées avec l'équation thermodynamique et cinétique de l'équilibre de fusion sont renseignées dans le tableau ci-après.

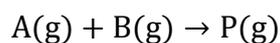
x_A	$T_{fus}(K)$		
	A	AA	Eutectique
0,5	-	393,4	385,8
0,55		392,9	
0,60		391,4	
0,65		388,8	
0,689	385,8	385,8	
0,70	386,6	-	
0,75	390		
0,80	393,2		
0,85	396,3		
0,90	399,2		
0,95	402,1		
1	404,8		

Tableau 12. Températures de fusion de l'énantiomères A(+) et du racémate AA(+ $\bar{}$) de l'acide mandélique dans leur mélange en fonction de la fraction molaire en énantiomère A(+) calculées avec l'équation thermodynamique et cinétique de l'équilibre de fusion.

Annexe 14. Cinétique d'une réaction chimique entre deux molécules en phase gazeuse dans une enceinte

Intégrales de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction

Soit le système constitué de deux molécules A et B en phase gazeuse dans une enceinte de volume V , thermostatée à une température T constante et soumise à une pression P constante et égale à 1 bar. Ces molécules peuvent réagir pour donner un ou plusieurs produits P.



Les molécules A et B sont assimilées à des sphères de rayons respectifs r_A° et r_B° . Les densités de probabilité $p_{A(v_A)}$ et $p_{B(v_B)}$ des normes des vitesses v_A et v_B de A et B sont respectivement :

$$p_{A(v_A)} = \left(\frac{m_A}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}\right)^{3/2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot v_A^2 \cdot \exp\left(-\frac{m_A \cdot v_A^2}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) [21]$$

$$p_{B(v_B)} = \left(\frac{m_B}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}\right)^{3/2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot v_B^2 \cdot \exp\left(-\frac{m_B \cdot v_B^2}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) [22]$$

Les vecteurs des vitesses de A et B sont définis en coordonnées sphériques (*cf.* figure ci-après).

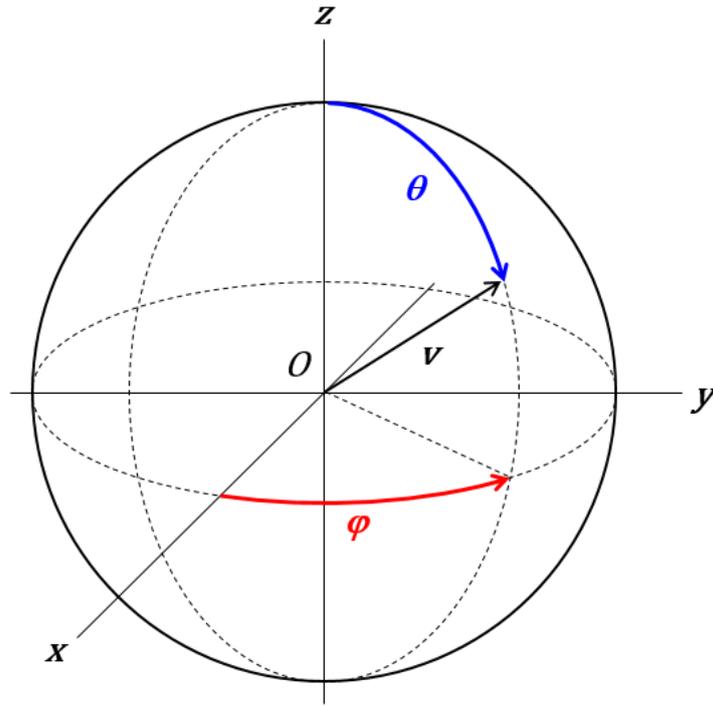


Figure 1. Coordonnées sphériques d'un vecteur vitesse.

Soit :

$$\vec{v}_A = \begin{pmatrix} v_A \cdot \sin(\theta_A) \cdot \cos(\varphi_A) \\ v_A \cdot \sin(\theta_A) \cdot \sin(\varphi_A) \\ v_A \cdot \cos(\theta_A) \end{pmatrix} [23]$$

$$\vec{v}_B = \begin{pmatrix} v_B \cdot \sin(\theta_B) \cdot \cos(\varphi_B) \\ v_B \cdot \sin(\theta_B) \cdot \sin(\varphi_B) \\ v_B \cdot \cos(\theta_B) \end{pmatrix} [24]$$

La fréquence de collision d'un couple d'espèces réactives dans les conditions standards, noté $z_{(1)}^\circ$, est l'intégrale :

$$z_{(1)}^\circ = \int_{v_A=0}^{+\infty} \int_{v_B=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^2} \int_{\theta_A=0}^{\pi} \int_{\theta_B=0}^{\pi} \frac{1}{4 \cdot \pi^2} \int_{\varphi_A=0}^{2 \cdot \pi} \int_{\varphi_B=0}^{2 \cdot \pi} p_A(v_A) \cdot p_B(v_B) \cdot z_V^\circ \cdot dv_A \cdot dv_B \cdot d\theta_A \cdot d\theta_B \cdot d\varphi_A \cdot d\varphi_B [25]$$

Le complexe de collision est défini par les sphères A et B au contact, l'axe x passe par le centre des sphères du complexe de collision (*cf.* figure ci-après).

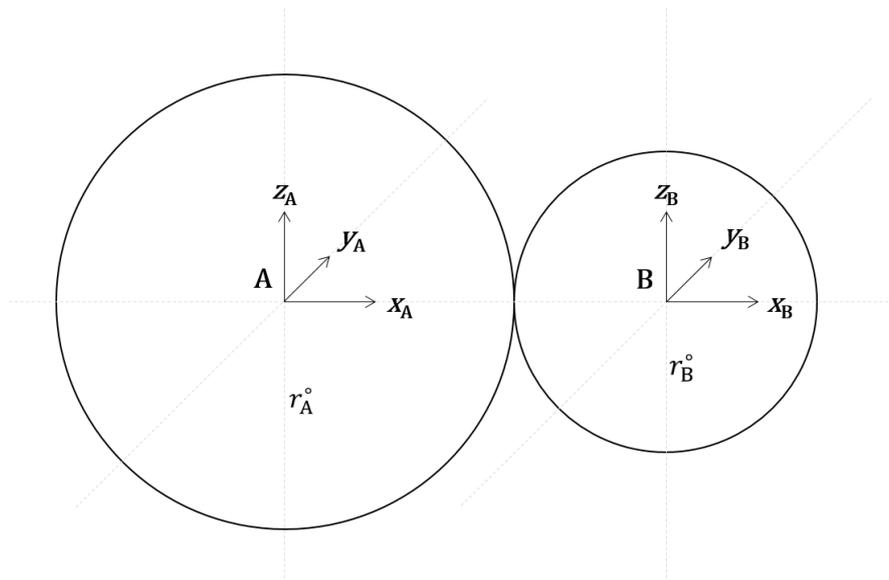


Figure 2. Complexe de collision entre les molécules A et B assimilées à des sphères.

z_V^o est la fréquence de balayage du volume V de l'enceinte par le complexe de collision, constitué des sphères de A et B au contact, de section efficace σ^o et de vecteur vitesse $\vec{v}_A - \vec{v}_B$:

$$z_V^o = \frac{\sigma^o \cdot |\vec{v}_A - \vec{v}_B|}{V} [26]$$

$$|\vec{v}_A - \vec{v}_B| = ((v_{x_A} - v_{x_B})^2 + (v_{y_A} - v_{y_B})^2 + (v_{z_A} - v_{z_B})^2)^{1/2} [27]$$

La section efficace σ^o est la projection des sphères A et B dans le plan normal au vecteur vitesse $\vec{v}_A - \vec{v}_B$ (cf. figure ci-après).

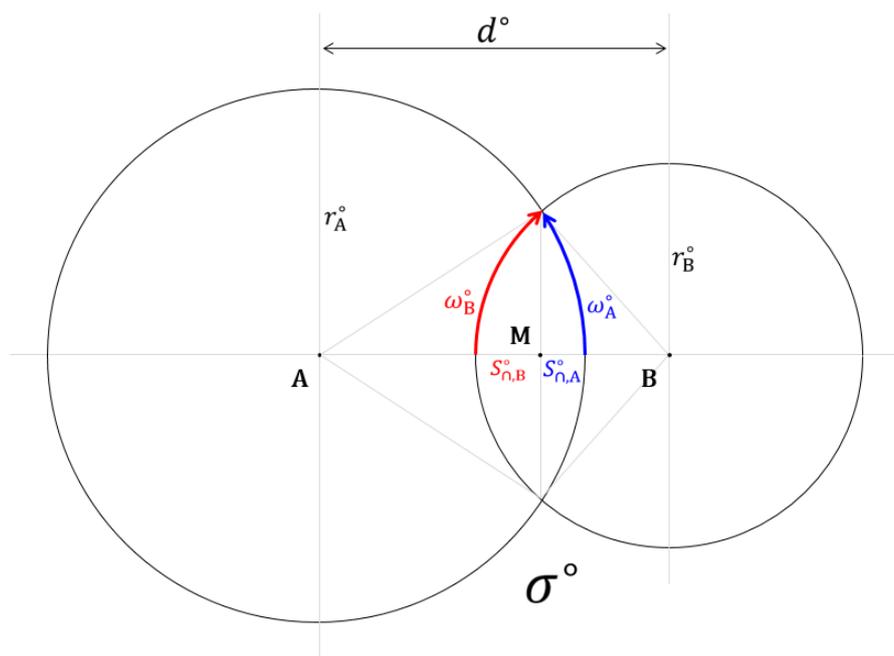


Figure 3. La section efficace σ° du complexe de collision dans le plan normal au vecteur vitesse $\vec{v}_A - \vec{v}_B$.

Les droites trajectoires des centres des sphères A et B sont séparées d'une distance d° :

$$0 \leq d^{\circ} \leq r_A^{\circ} + r_B^{\circ} \quad [28]$$

Cette distance dépend de l'orientation du vecteur $\vec{v}_A - \vec{v}_B$, elle se calcule par la norme du produit vectoriel du vecteur \overline{AB}° défini par le centre des sphères et de la différence normalisée des vecteurs vitesses de A et B :

$$d^{\circ} = \left| \overline{AB}^{\circ} \wedge \frac{\vec{v}_A - \vec{v}_B}{|\vec{v}_A - \vec{v}_B|} \right| \quad [29]$$

Les notations A et B sont affectées aux molécules de sorte que le rayon de la molécule A soit plus élevé ou égal au rayon de la molécule B :

$$r_A^{\circ} > r_B^{\circ} \quad [30]$$

Lorsque la relation ci-après est vérifiée, le disque B est inclus dans le disque A :

$$d^{\circ} + r_B^{\circ} - r_A^{\circ} \leq 0 \quad [31]$$

La section efficace est dans ce cas égale à la surface du disque A :

$$\sigma^{\circ} = \pi \cdot r_B^{\circ 2} \quad [32]$$

Lorsque la relation ci-après est vérifiée, le disque B est partiellement ou totalement exclus du disque A :

$$d^{\circ} + r_B^{\circ} - r_A^{\circ} > 0 \quad [33]$$

Dans ce cas, la section efficace σ° du complexe de collision est calculée en prenant en compte la surface d'intersection S_{\cap}° des disques A et B :

$$\sigma^{\circ} = \pi \cdot (r_A^{\circ 2} + r_B^{\circ 2}) - S_{\cap}^{\circ} \quad [34]$$

La surface d'intersection S_{\cap}° est décomposée en deux surfaces $S_{\cap,A}^{\circ}$ et $S_{\cap,B}^{\circ}$ situées de part et d'autre de la droite verticale qui passe par le point M (cf. figure précédente) :

$$S_{\cap}^{\circ} = S_{\cap,A}^{\circ} + S_{\cap,B}^{\circ} \quad [35]$$

Les angles ω_A° et ω_B° sont déterminés avec les deux relations trigonométriques ci-après :

$$r_B^{\circ} \cdot \cos(\omega_B^{\circ}) = d^{\circ} - r_A^{\circ} \cdot \cos(\omega_A^{\circ}) \quad [36]$$

$$r_B^{\circ} \cdot \sin(\omega_B^{\circ}) = r_A^{\circ} \cdot \sin(\omega_A^{\circ}) \quad [37]$$

Soit :

$$\omega_A^{\circ} = \text{Arccos} \left(\frac{d^{\circ 2} + r_A^{\circ 2} - r_B^{\circ 2}}{2 \cdot d^{\circ} \cdot r_A^{\circ}} \right) \quad [38]$$

$$\omega_B^{\circ} = \text{Arccos} \left(\frac{d^{\circ 2} + r_B^{\circ 2} - r_A^{\circ 2}}{2 \cdot d^{\circ} \cdot r_B^{\circ}} \right) \quad [39]$$

La surface $S_{\cap,A}^{\circ}$ est calculée avec l'angle ω_A° en décomposant la surface d'un quart du disque A en

trois parties (cf. figure ci-après).

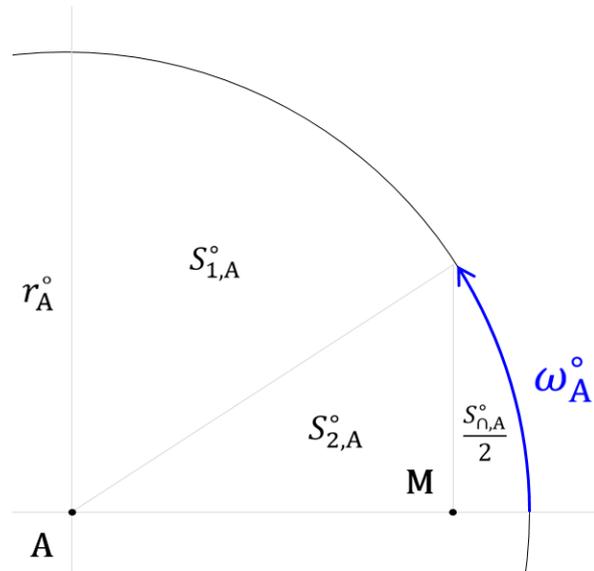


Figure 4. Décomposition de la surface d'un quart du disque A.

Soit :

$$\frac{\pi \cdot r_A^{\circ 2}}{4} = S_{1,A}^{\circ} + S_{2,A}^{\circ} + \frac{S_{\cap,A}^{\circ}}{2} \quad [40]$$

Avec :

$$S_{1,A}^{\circ} = r_A^{\circ 2} \cdot \left(\frac{\pi}{4} - \omega_A^{\circ} \right) \quad [41]$$

$$S_{\cap,A}^{\circ} = \frac{r_A^{\circ 2} \cdot \sin(\omega_A^{\circ}) \cdot \cos(\omega_A^{\circ})}{2} \quad [42]$$

Donc :

$$S_{\cap,A}^{\circ} = r_A^{\circ 2} \cdot (2 \cdot \omega_A^{\circ} - \sin(\omega_A^{\circ}) \cdot \cos(\omega_A^{\circ})) \quad [43]$$

Et par analogie :

$$S_{\cap,B}^{\circ} = r_B^{\circ 2} \cdot (2 \cdot \omega_B^{\circ} - \sin(\omega_B^{\circ}) \cdot \cos(\omega_B^{\circ})) \quad [44]$$

Et donc *in fine* :

$$\sigma^\circ = r_A^{\circ 2} \cdot (\pi - 2 \cdot \omega_A^\circ + \sin(\omega_A^\circ) \cdot \cos(\omega_A^\circ)) + r_B^{\circ 2} \cdot (\pi - 2 \cdot \omega_B^\circ + \sin(\omega_B^\circ) \cdot \cos(\omega_B^\circ)) \quad [45]$$

L'impulsion totale des particules avant la collision est égale à celle après la collision selon chacun des trois axes. Soit, en vertu de la conservation de cette grandeur dans chaque direction de l'espace, et en particulier dans la direction x :

$$p_x = p'_x \quad [46]$$

Donc :

$$m_A \cdot v_{x_A} + m_B \cdot v_{x_B} = m_A \cdot v'_{x_A} + m_B \cdot v'_{x_B} \quad [47]$$

Le cas le plus favorable à la réaction chimique est celui pour lequel l'énergie cinétique maximale est absorbée par la collision (*i.e.* collision totalement inélastique), ce qui correspond au cas où les vitesses des particules A et B selon l'axe x , après le choc mais avant la réaction chimique, sont égales :

$$v'_{x_A} = v'_{x_B} = v'_x \quad [48]$$

La vitesse après cette collision se déduit de ces dernières équations :

$$v'_x = \frac{m_A \cdot v_{x_A} + m_B \cdot v_{x_B}}{m_A + m_B} \quad [49]$$

L'énergie cinétique maximale absorbable par la collision est la différence entre l'énergie cinétique avant et après la collision :

$$\Delta e_c = e_c - e'_c \quad [50]$$

Soit :

$$\Delta e_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \cdot (v_{x_A} - v_{x_B})^2 \quad [51]$$

Il est nécessaire pour que la réaction chimique se produise que l'énergie cinétique maximale soit supérieure ou égale à la hauteur du col d'enthalpie de l'état de transition :

$$\Delta e_c \geq \overline{\Delta h^{\ddagger \circ}} \quad [52]$$

L'enthalpie microscopique moyenne \bar{h} est la valeur moyenne de l'enthalpie d'une molécule :

$$\bar{h} = \frac{H}{N_A} \quad [53]$$

Par ailleurs, il est également nécessaire de prendre en compte la probabilité p_{AB}° que la réaction se produise au moment de la collision indépendamment du franchissement du col d'enthalpie d'activation. La vitesse de réaction d'un couple d'espèces réactives $v_{(1)}$ est obtenue en introduisant dans l'intégrale de la fréquence de collision l'opérateur de réaction \widehat{R}_{AB}° et la probabilité p° :

$$v_{(1)}^\circ = \int_{v_A=0}^{+\infty} \int_{v_B=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^2} \int_{\theta_A=0}^{\pi} \int_{\theta_B=0}^{\pi} \frac{1}{4\pi^2} \int_{\phi_A=0}^{2\pi} \int_{\phi_B=0}^{2\pi} p_A(v_A) \cdot p_B(v_B) \cdot z_V^\circ \cdot \widehat{R}_{AB}^\circ \cdot p_{AB}^\circ \cdot dv_A \cdot dv_B \cdot d\theta_A \cdot d\theta_B \cdot d\phi_A \cdot d\phi_B \quad [54]$$

L'opérateur de réaction \widehat{R}_{AB}° est égal à 1 si la réaction se produit suite à une collision, à 0 sinon :

$$\widehat{R}_{AB}^\circ = 1 \text{ si } \Delta e_c \geq \overline{\Delta h^{\ddagger \circ}} \quad [55]$$

$$\widehat{R}_{AB}^\circ = 0 \text{ si } \Delta e_c < \overline{\Delta h^{\ddagger \circ}} \quad [56]$$

Trois changements de variables et deux paramètres sont introduits pour mener ce calcul, respectivement :

$$u_A = \frac{m_A \cdot v_A^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad [57]$$

$$u_B = \frac{m_B \cdot v_B^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad [58]$$

$$\overrightarrow{\Delta u_{AB}} = \left(\frac{m_A^{\frac{1}{2}} \cdot m_B^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot k_B \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B}) \quad [59]$$

$$\alpha = \frac{\overline{\Delta h^{\ddagger 0}}}{k_B \cdot T} \quad [60]$$

$$\beta = \frac{m_B}{m_A} \quad [61]$$

$$\gamma = \frac{r_B^{\circ}}{r_A^{\circ}} \quad [62]$$

La fréquence de collision et la vitesse de réaction exprimées avec ces variables et paramètres sont :

$$z_{(1)}^{\circ} = \int_{u_A=0}^{+\infty} \int_{u_B=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^2} \int_{\theta_A=0}^{\pi} \int_{\theta_B=0}^{\pi} \frac{1}{4 \cdot \pi^2} \int_{\varphi_A=0}^{2 \cdot \pi} \int_{\varphi_B=0}^{2 \cdot \pi} p(u_A) \cdot p(u_B) \cdot z_V^{\circ} \cdot du_A \cdot du_B \cdot d\theta_A \cdot d\theta_B \cdot d\varphi_A \cdot d\varphi_B \quad [63]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \int_{u_A=0}^{+\infty} \int_{u_B=0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^2} \int_{\theta_A=0}^{\pi} \int_{\theta_B=0}^{\pi} \frac{1}{4 \cdot \pi^2} \int_{\varphi_A=0}^{2 \cdot \pi} \int_{\varphi_B=0}^{2 \cdot \pi} p(u_A) \cdot p(u_B) \cdot z_V^{\circ} \cdot \widehat{R}_{AB}^{\circ} \cdot p_{AB}^{\circ} \cdot du_A \cdot du_B \cdot d\theta_A \cdot d\theta_B \cdot d\varphi_A \cdot d\varphi_B \quad [64]$$

Avec :

$$p(u) = 2 \cdot \pi^{1/2} \cdot u^{1/2} \cdot \exp(-u) \quad [65]$$

$$z_V^{\circ} = \frac{\sigma^{\circ} \cdot |\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B}|}{V} \quad [66]$$

$$\overrightarrow{v_A} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_A} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \begin{pmatrix} u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \cos(\varphi_A) \\ u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \sin(\varphi_A) \\ u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta_A) \end{pmatrix} \quad [67]$$

$$\overrightarrow{v_B} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \begin{pmatrix} u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \cos(\varphi_B) \\ u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \sin(\varphi_B) \\ u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta_B) \end{pmatrix} \quad [68]$$

$$\overrightarrow{v_A} - \overrightarrow{v_B} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_A^{\frac{1}{2}} \cdot m_B^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \overrightarrow{\Delta u_{AB}} \quad [69]$$

$$\overrightarrow{\Delta u_{AB}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\beta^4} \cdot u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \cos(\varphi_A) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \cos(\varphi_B) \\ \frac{1}{\beta^4} \cdot u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \sin(\varphi_A) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \sin(\varphi_B) \\ \frac{1}{\beta^4} \cdot u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta_A) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\theta_B) \end{pmatrix} [70]$$

$$d^\circ = \delta \cdot (r_A^\circ + r_B^\circ) [71]$$

$$\delta = \left| \frac{\overrightarrow{AB^\circ}}{|AB^\circ|} \wedge \frac{\overrightarrow{\Delta u_{AB}}}{|\overrightarrow{\Delta u_{AB}}|} \right| [72]$$

$$\sigma^\circ = \pi \cdot (r_A^{\circ 2} + r_B^{\circ 2}) \cdot f(\overrightarrow{\Delta u_{AB}}) [73]$$

$$f(\overrightarrow{\Delta u_{AB}}) = \frac{1}{1+\gamma^2} \text{ si } \delta \cdot (1 + \gamma) - 1 + \gamma < 0 [74]$$

$$f(\overrightarrow{\Delta u_{AB}}) = 1 + \frac{\sin(\omega_A^\circ) \cdot \cos(\omega_A^\circ) + \gamma^2 \cdot \sin(\omega_B^\circ) \cdot \cos(\omega_B^\circ) - 2 \cdot \omega_A^\circ - 2 \cdot \gamma^2 \cdot \omega_B^\circ}{\pi \cdot (1 + \gamma^2)} \text{ si } \delta \cdot (1 + \gamma) - 1 + \gamma > 0 [75]$$

$$\omega_A = \text{Arccos} \left(\frac{\delta^2 \cdot (1 + \gamma) + 1 - \gamma}{2 \cdot \delta} \right) [76]$$

$$\omega_B = \text{Arccos} \left(\frac{\delta^2 \cdot (1 + \gamma) - 1 + \gamma}{2 \cdot \delta \cdot \gamma} \right) [77]$$

$$\widehat{R_{AB}^\circ} = 1 \text{ si } \eta \geq \alpha [78]$$

$$\widehat{R_{AB}^\circ} = 0 \text{ si } \eta < \alpha [79]$$

Avec :

$$\eta = \frac{\left(\frac{1}{\beta^4} \cdot u_A^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_A) \cdot \cos(\varphi_A) - \beta^{-\frac{1}{4}} \cdot u_B^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\theta_B) \cdot \cos(\varphi_B) \right)^2}{\beta^{\frac{1}{2}} + \beta^{-\frac{1}{2}}} [80]$$

Calculs de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction

Les intégrales de la fréquence de collision et de la vitesse de réaction sont approchées par des sommes de n termes. Chaque terme de ces sommes est déterminé avec des valeurs aléatoires des variables v_A , v_B , θ_A , θ_B , φ_A , et φ_B dans leur intervalle de variation :

$$n = 10^9 \gg 1 \text{ [81]}$$

$$z_{(1)}^\circ = \frac{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A,i} \cdot \Delta \theta_{A,i} \cdot \Delta \varphi_{A,i} \cdot \Delta u_{B,i} \cdot \Delta \theta_{B,i} \cdot \Delta \varphi_{B,i} \cdot z_{V,i}^\circ}{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A,i} \cdot \Delta \theta_{A,i} \cdot \Delta \varphi_{A,i} \cdot \Delta u_{B,i} \cdot \Delta \theta_{B,i} \cdot \Delta \varphi_{B,i}} \text{ [82]}$$

$$v_{(1)}^\circ = \frac{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A,i} \cdot \Delta \theta_{A,i} \cdot \Delta \varphi_{A,i} \cdot \Delta u_{B,i} \cdot \Delta \theta_{B,i} \cdot \Delta \varphi_{B,i} \cdot z_{V,i}^\circ \cdot \overline{R_{AB,i}^\circ} \cdot \overline{p_{AB}^\circ}}{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_{A,i} \cdot \Delta \theta_{A,i} \cdot \Delta \varphi_{A,i} \cdot \Delta u_{B,i} \cdot \Delta \theta_{B,i} \cdot \Delta \varphi_{B,i}} \text{ [83]}$$

Les termes $\Delta \theta_{A,i}$, $\Delta \theta_{B,i}$, $\Delta \varphi_{A,i}$ et $\Delta \varphi_{B,i}$ sont constants. Le domaine de variation de u est limité :

$$u \in [0; 330] \text{ [84]}$$

Ce domaine est partagé en deux parties par une grandeur u^\ddagger de façon à ce que le nombre de termes de la somme de la fréquence de réaction favorables à la réaction soit du même ordre de grandeur que ceux défavorables :

$$u^\ddagger = \frac{\overline{\Delta h^\ddagger^\circ}}{k_B \cdot T} = \alpha \text{ [85]}$$

Le paramètre α est compris entre 0,003 et 300.

$$\alpha \in [0,003; 330] \text{ [86]}$$

Le domaine de u compris de 0 à α inclus 3000 termes et le domaine compris entre α et 330 inclus également 3000 termes. L'élément de sommation Δu_i peut donc prendre deux valeurs :

$$\Delta u^- = \frac{\alpha}{3 \cdot 10^3} \text{ si } u \in [0; \alpha] \text{ [87]}$$

$$\Delta u^+ = \frac{330 - \alpha}{3 \cdot 10^3} \text{ si } u \in [\alpha; 330] \text{ [88]}$$

La fréquence de collision et la vitesse de réaction deviennent :

$$z_{(1)}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot p(u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp} \cdot z_{V,i}^{\circ}}{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot p(u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp}} \quad [89]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \frac{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot p(u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp} \cdot z_{V,i}^{\circ} \cdot \widehat{R_{AB,i}^{\circ}} \cdot p_{AB}^{\circ}}{\sum_{i=1}^n p(u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot p(u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp}} \quad [90]$$

Soit :

$$z_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_A^{\frac{1}{2}} \cdot m_B^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_A^{\circ 2} + r_B^{\circ 2})}{V} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp} \cdot |\Delta u_{AB,i}| \cdot f(\Delta u_{AB,i})}{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp}} = [91]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_A^{\frac{1}{2}} \cdot m_B^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_A^{\circ 2} + r_B^{\circ 2})}{V} \cdot p_{AB}^{\circ} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp} \cdot |\Delta u_{AB,i}| \cdot f(\Delta u_{AB,i}) \cdot \widehat{R_{AB,i}^{\circ}}}{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp}} \quad [92]$$

Les sommes sont isolées et calculées :

$$z_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_A^{\frac{1}{2}} \cdot m_B^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_A^{\circ 2} + r_B^{\circ 2})}{V} \cdot \Sigma_Z \quad [93]$$

$$v_{(1)}^{\circ} = \left(\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_A^{\frac{1}{2}} \cdot m_B^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot p_{AB}^{\circ} \cdot \frac{\pi \cdot (r_A^{\circ 2} + r_B^{\circ 2})}{V} \cdot \Sigma_V \quad [94]$$

Avec :

$$\Sigma_Z = \frac{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp} \cdot |\Delta u_{AB,i}| \cdot f(\Delta u_{AB,i})}{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp}} \quad [95]$$

$$\Sigma_V = \frac{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp} \cdot |\Delta u_{AB,i}| \cdot f(\Delta u_{AB,i}) \cdot \widehat{R_{AB,i}^{\circ}}}{\sum_{i=1}^n u_{A,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{A,i}) \cdot \Delta u_A^{\mp} \cdot u_{B,i}^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-u_{B,i}) \cdot \Delta u_B^{\mp}} \quad [96]$$

Le calcul de Σ_Z et Σ_V est effectué avec un programme en langage C++ dont le code est donné dans un document supplémentaire. La vitesse de réaction est exprimée en fonction de la fréquence de

collision en introduisant un paramètre χ° :

$$v_{(1)}^\circ = z_{(1)}^\circ \cdot p_{AB}^\circ \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h^\ddagger^\circ}{\chi^\circ \cdot k_B \cdot T}\right) \quad [97]$$

Les valeurs de χ° calculées sont reportées dans le tableau ci-après en fonction du paramètre α :

α	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
Σ_z	1,264	1,259	1,259	1,256	1,255	1,257	1,225
Σ_v	1,167	1,127	1,071	$9,989 \cdot 10^{-1}$	$9,399 \cdot 10^{-1}$	$8,591 \cdot 10^{-1}$	$7,125 \cdot 10^{-1}$
χ°	0,038	0,045	0,062	0,087	0,104	0,131	0,185
α	0,2	0,3	0,5	1	2	3	5
Σ_z	1,250	1,247	1,237	1,225	1,225	1,235	1,251
Σ_v	$5,403 \cdot 10^{-1}$	$4,227 \cdot 10^{-1}$	$2,804 \cdot 10^{-1}$	$1,169 \cdot 10^{-1}$	$2,741 \cdot 10^{-2}$	$7,709 \cdot 10^{-3}$	$7,824 \cdot 10^{-4}$
χ°	0,238	0,277	0,337	0,426	0,526	0,591	0,678
α	10	20	30	50	100	200	300
Σ_z	1,258	1,258	1,257	1,258	1,257	1,257	1,258
Σ_v	$3,841 \cdot 10^{-6}$	$1,268 \cdot 10^{-20}$	$4,704 \cdot 10^{-15}$	$7,536 \cdot 10^{-24}$	$9,882 \cdot 10^{-46}$	$2,823 \cdot 10^{-89}$	$5,30 \cdot 10^{-133}$
χ°	0,787	0,869	0,903	0,935	0,963	0,980	0,984

Tableau 13. Calcul des sommes des fréquences de collision Σ_z et vitesses de réaction Σ_v et de la grandeur χ° en fonction de α .

L'évolution de χ° avec α est présentée sur la figure ci-après :

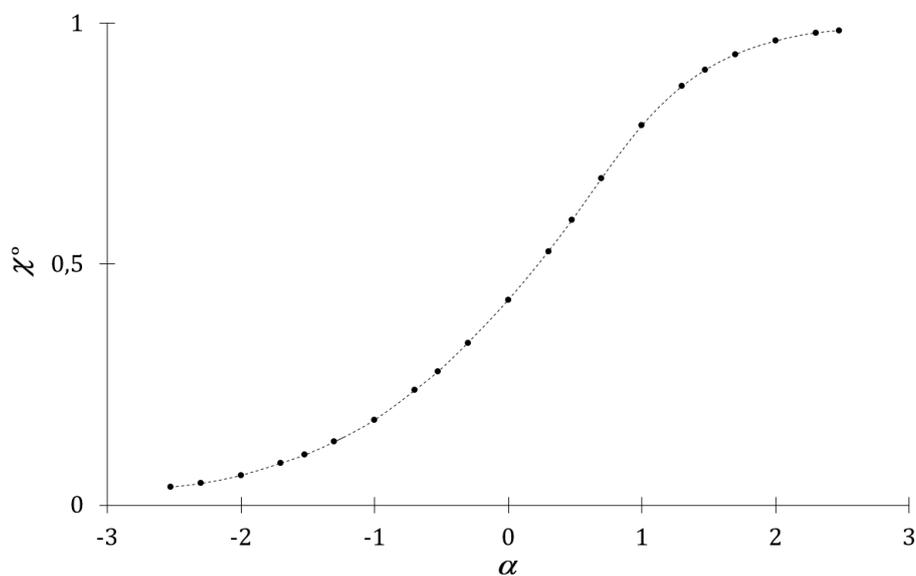


Fig 1. Évolution de χ° avec α .

La valeur numérique de Σ_z est proche de $\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$:

$$\Sigma_z \approx 1,251 \text{ [98]}$$

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 1,253 \text{ [99]}$$

Soit :

$$\Sigma_z \approx \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ [100]}$$

La vitesse de réaction approchée d'un couple d'espèces réactives est donc :

$$v_{(1)}^{\circ} \approx \left(\frac{\pi \cdot k_B \cdot T}{m_A^{\frac{1}{2}} \cdot m_B^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi \cdot (r_A^{\circ 2} + r_B^{\circ 2})}{V} \cdot p_{AB}^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{-\overline{\Delta h^{\ddagger \circ}}}{\chi^{\circ} \cdot k_B \cdot T}\right) \text{ [101]}$$

Annexe 15. Calcul de la constante K d'un équilibre chimique en fonction des rapports entre enthalpies de réaction et transition avec l'énergie cinétique de collision

L'identification des deux équations ci-dessous de la constante d'équilibre permet la détermination de χ :

$$K = \frac{[C]_{\text{eq}} \cdot [D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}} \cdot [B]_{\text{eq}}} = \frac{z_{\text{AB}}^{\circ} \cdot p_{\text{AB}}^{\circ}}{z_{\text{CD}}^{\circ} \cdot p_{\text{CD}}^{\circ}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{R \cdot T} \left(\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{\chi^{+\circ}} - \frac{\Delta^{\ddagger}H^{-\circ}}{\chi^{-\circ}}\right)\right) \quad [102]$$

$$K = \frac{z_{\text{AB}}^{\circ} \cdot p_{\text{AB}}^{\circ}}{z_{\text{CD}}^{\circ} \cdot p_{\text{CD}}^{\circ}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\circ}}{\chi^{\circ} \cdot R \cdot T}\right) \quad [103]$$

Les valeurs numériques de χ° calculées avec cette fonction pour des valeurs de $\frac{\Delta_r H^{\circ}}{R \cdot T}$ et de $-\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{R \cdot T}$ comprises entre 10^{-2} et 10^2 , sont compilées dans le tableau ci-après :

χ°		$-\frac{\Delta_r H^{\circ}}{R \cdot T}$				
		0,01	0,1	1	10	100
$\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{R \cdot T}$	0,01	0,149	0,230	0,454	0,797	0,964
	0,1	0,329	0,363	0,515	0,817	0,967
	1	0,625	0,688	0,688	0,877	0,975
	10	0,958	0,959	0,959	0,970	0,989
	100	0,996	0,996	0,996	0,997	0,997

Tableau 14. Evolution de la grandeur χ° avec les rapports $\frac{\Delta_r H^{\circ}}{R \cdot T}$ et $\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{R \cdot T}$.

L'évolution de χ° avec $\frac{\Delta_r H^{\circ}}{R \cdot T}$ et $\frac{\Delta^{\ddagger}H^{+\circ}}{R \cdot T}$ est présentée au format graphique sur la figure ci-après.

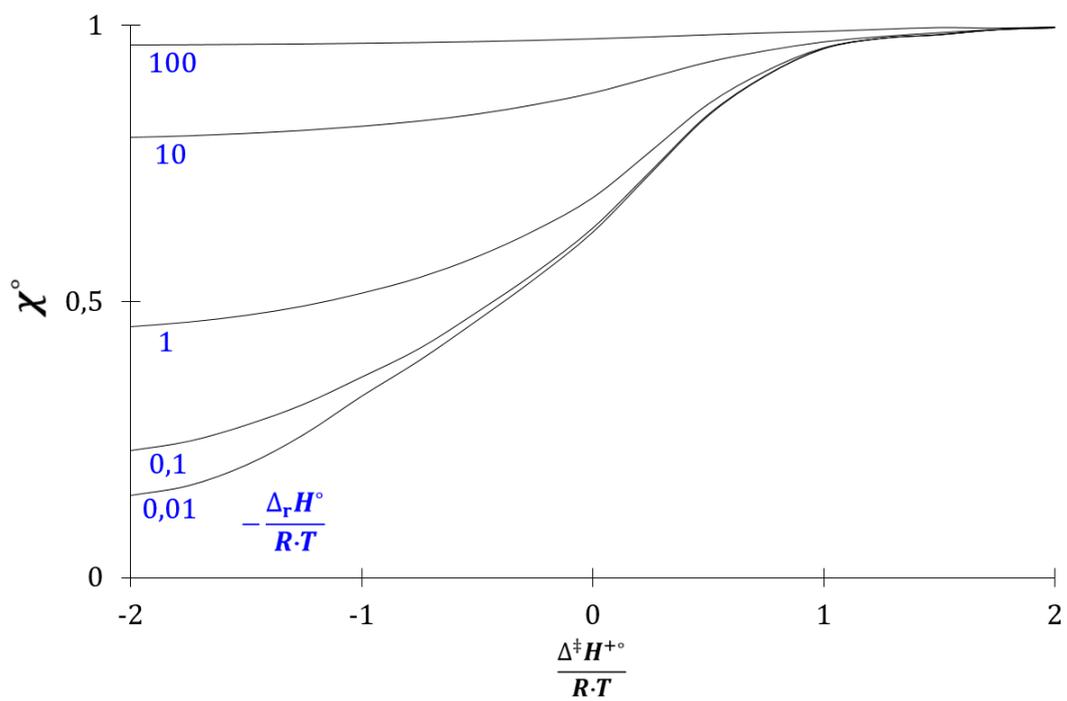


Fig. 5. Evolution de χ° avec $\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{R \cdot T}$ et $\frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T}$.