

MÉTHODES DE PROSPECTIVE CINÉTIQUE DE L'ÉQUILIBRE I. ASPECTS THÉORIQUES

BERNARD BEDEN

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université,
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 13 décembre 1974)

ABSTRACT

Original kinetic investigation methods allow the estimation of equilibrium characteristics of a process supposed to be governed by only one regulating component reaction.

New notions, especially concerning fictitious advancement steps (fictitious because of arbitrary choices) are introduced. Several applications in heterogeneous kinetics are discussed.

In particular, an attempt is made to specify the limits of application of these new notions with the purpose to estimate the true advancement steps, even without an experimental equilibrium approach.

RÉSUMÉ

Des méthodes originales d'investigation permettent d'estimer par voie purement cinétique la composition qu'atteint à l'équilibre un processus, à la seule condition qu'il résulte d'un mécanisme gouverné par une seule composante lente.

Des notions nouvelles, notamment en ce qui concerne des degrés d'avancement « fictifs » (fictifs en ce sens qu'ils se déduisent de choix arbitraires) sont introduites. Diverses possibilités d'application en cinétique hétérogène sont envisagées et l'on s'efforce en particulier de montrer dans quelles limites ces notions permettent d'estimer les degrés d'avancement réactionnels vrais même dans l'hypothèse où ils sont inaccessibles par voie expérimentale directe.

INTRODUCTION

N'utilisant, pour déterminer la composition d'équilibre d'un processus, qu'un nombre limité d'informations, puisque seules sont traitées les données cinétiques acquises entre l'instant t_0 (instant pour lequel le degré d'avancement α de la réaction est 0) et t_n (instant de la n^{me} mesure pour lequel le degré d'avancement α n'a pas encore atteint la valeur 1 de l'équilibre), ces méthodes sont donc particulièrement précieuses à mettre en œuvre lorsque le processus étudié est, sous couvert de certaines conditions que nous allons préciser, soit très lent, soit perturbé par une réaction

parasite désynchronisée: dans le premier cas les paramètres d'équilibre sont estimés sans qu'il soit nécessaire de parfaire expérimentalement l'équilibre réactionnel, dans le second cas ils sont estimés alors même qu'ils sont inaccessibles par voie expérimentale directe.

Bien que ces méthodes aient été plus spécialement élaborées en vue de résoudre certaines particularités rencontrées lors de réactions d'hydratation¹⁻⁴, leur implication a justifié qu'elles soient généralisées à d'autres types de réactions hétérogènes. Mais encore faut-il, pour qu'elles soient utilisables, que les processus eux-mêmes respectent certains critères: ce sera donc l'objet de cette étude que de les définir; une publication ultérieure, plus concrète, sera à titre d'exemple exclusivement consacrée à la détermination cinétique des paramètres d'équilibre lorsque la réaction hétérogène envisagée concerne l'hydratation de certains sels.

I PARTIE THÉORIQUE

I.1 Généralités

Soit une réaction hétérogène solide-gaz, notée globalement



l'on supposera tout d'abord que le produit formé, AB, constitue une phase nouvelle C, quasi ou non stœchiométrique, et que sa germination est pratiquement instantanée.

D'une manière très générale, et suivant les conditions expérimentales, cette réaction sera susceptible de procéder par un ou plusieurs *mécanismes* différents, alors différenciables par le nombre, la nature ou l'ordre de leurs *réactions composantes*, pourvu que le *bilan* qui est la *réaction globale* retrouve le passage thermodynamique des réactifs initiaux aux produits finaux.

Nous ferons dans ce qui suit abstraction des étapes réactionnelles complexes où interviennent plusieurs mécanismes groupés en parallèle et nous limiterons notre étude au cas de *mécanisme unique* gouverné par une seule composante lente.

Ceci revient en pratique à n'envisager que les réactions hétérogènes dont le processus est exclusivement gouverné par une seule des trois composantes, interfaciale externe, interfaciale interne, ou diffusive. En fait, du point de vue *théorique* et quel que soit le mode de symétrie envisagé, l'état stationnaire d'une entité en cours de réaction résulte bien d'une synchronisation entre ces trois composantes⁵, mais fort nombreux sont les exemples où une seule d'entre elles, lente, se révèle *expérimentalement* régulatrice⁶⁻⁸.

Supposant donc

que la réaction ne comporte qu'un seul mécanisme;

que le solide A est le réactif limitatif, le gaz B étant en grand excès;

que l'échantillonnage présente un type de symétrie défini que caractérise constamment une dimension déterminante uniforme (qui peut être par exemple le rayon initial r_0 des grains en symétrie sphérique, mais ce cas n'est évidemment nullement exclusif);

que les relations interprètent des expériences isothermes et isobares et que par conséquent la température T et la pression P sont à considérer comme des paramètres maintenus constants au cours d'une évolution; nous aurons entre les variables que sont le temps t et le degré d'avancement α , à chaque instant, l'équation différentielle

$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = \varphi(\alpha, T, P, r_0) \quad (1)$$

soit
$$dt = \frac{d\alpha}{\varphi(\alpha, T, P, r_0)}$$

En intégrant les deux membres à T, P, r_0 constants depuis le temps 0 (où le degré d'avancement éventuellement préexistant est α_0) jusqu'au temps t (où il est devenu α) on obtient la *durée réactionnelle*

$$t = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{\varphi(\alpha, T, P, r_0)} = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\varphi(\alpha, T, P, r_0)} - \int_0^{\alpha_0} \frac{d\alpha}{\varphi(\alpha, T, P, r_0)} \quad (2)$$

Si le degré d'avancement est nul à l'origine (cas d'ailleurs le plus fréquent auquel nous nous bornerons désormais) la durée réactionnelle n'est autre que la *transformée du degré d'avancement* $\Phi(\alpha, T, P, r_0)$

$$\Phi(\alpha, T, P, r_0) = t = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\varphi(\alpha, T, P, r_0)} \quad (3)$$

Mais, comme T, P et r_0 sont censés être maintenus constants, la transformée du degré d'avancement s'écrira plus simplement

$$g(\alpha) = k \cdot t \quad (4)$$

C'est d'ailleurs sur la linéarité en fonction du temps de telles transformées que sont basées les discriminations habituelles entre réactions composantes^{5,6}.

1.2 Notations générales

Soit un système fermé S , siège d'une réaction



t_0	n_{10}	n_{20}	0	0
t	n_1	n_2	n'_1	n'_2
t_c (équilibre)	0	n_{2c}	n'_{1c}	n'_{2c}

A partir de conditions initiales spécifiées, son état est fonction de trois variables indépendantes, deux de nature physique (température absolue T et pression P) et une

de nature chimique (l'avancement réactionnel ξ , sur la définition duquel on se reportera par exemple à un ouvrage récent⁷).

Si le système, qui contenait initialement n_{10} moles du réactif M_1 , n_{20} moles du réactif $M_2 \dots$; 0 moles du produit M'_1 , 0 moles du produit M'_2 , en contient $n_1, n_2 \dots$; $n'_1, n'_2 \dots$ au temps intermédiaire t puis 0, (ce qui signifie que M_1 est le réactif limitatif), $n_{2e} \dots$; n'_{1e}, n'_{2e} à l'équilibre, on aura

$$\begin{aligned} \xi &= -\frac{n_1 - n_{10}}{\nu_1} = -\frac{n_2 - n_{20}}{\nu_2} = \dots \\ &\dots = +\frac{n'_1 - 0}{\nu'_1} = \frac{n'_1}{\nu'_1} = \frac{n'_2}{\nu'_2} = \dots \end{aligned} \quad (5)$$

De même, M_1 étant le réactif limitatif et $\xi_{\max.}$ désignant la valeur maximum de l'avancement réactionnel

$$\begin{aligned} \xi_{\max.} &= -\frac{0 - n_{10}}{\nu_1} = \frac{n_{10}}{\nu_1} \\ &= \frac{n'_{1e}}{\nu'_1} \end{aligned} \quad (6)$$

ce qui conduit à la définition du degré d'avancement

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max.}} = \frac{n'_1}{n'_{1e}} \quad (7)$$

1.3 Notions nouvelles de grandeurs fictives

Choisissons maintenant, pour la réaction précédemment écrite, une valeur instantanée quelconque de l'avancement (donc comprise entre 0 et $\xi_{\max.}$) et introduisons-là dans les calculs à titre de référence $\xi_{\text{réf.}}$.

$$0 < \xi_{\text{réf.}} \leq \xi_{\max.}$$

y correspondront les valeurs instantanées $n_{1\text{réf.}}, n'_{1\text{réf.}} \dots$, donnant en nombres de moles les compositions des réactifs et produits. De sorte que $\xi_{\text{réf.}}$ s'écrira

$$\xi_{\text{réf.}} = -\frac{n_{1\text{réf.}} - n_{10}}{\nu_1} = \dots = \frac{n'_{1\text{réf.}}}{\nu'_1} \quad (8)$$

Par analogie avec éqn (7) nous calculerons un degré d'avancement, « fictif » cette fois car sa valeur est subordonnée au choix de la référence, α_f , tel que

$$\alpha_f = \frac{\xi}{\xi_{\text{réf.}}} \quad (9)$$

et qui, par définition impliquera une valeur supérieure (ou à la limite égale) à α

$$\alpha_f \geq \alpha$$

De même, par analogie avec les relations (1) à (4) nous définirons une transformée réactionnelle, également fictive $g(\alpha_f)$

$$g(\alpha_f) = k_{f(t)} \cdot t \quad (10)$$

Cependant, hormis le cas où α_f est égal à α , $g(\alpha_f)$ ne peut plus être une fonction linéaire du temps. En d'autres termes, et dans le système de coordonnées $[g(\alpha), t]$, $k_{f(t)}$ représente la pente de la corde de la fonction $g(\alpha_f)$ pour t , donc α_f donné: $k_{f(t)}$ est donc la vitesse moyenne de variation horaire de la transformée fictive $g(\alpha_f)$ entre 0 et α_f , ainsi qu'il est schématisé sur la Fig. 1.

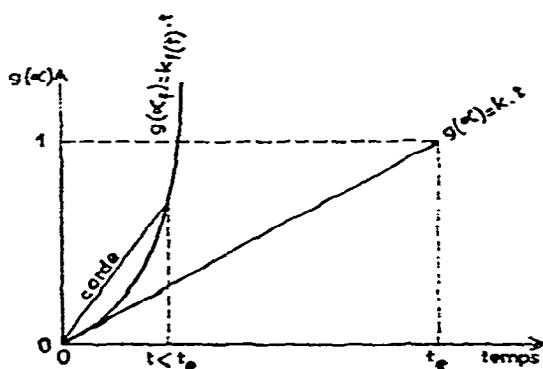


Fig. 1. Exemple d'une transformée fictive $g(\alpha_f)$ et comparaison avec la transformée $g(\alpha)$ correspondante.

Ces transformées fictives $g(\alpha_f)$ contiennent, sous une forme condensée, autant d'informations que les transformées $g(\alpha)$. En déduire les paramètres qui caractérisent l'équilibre à atteindre consitue bien un acte de *prospective cinétique*, puisque la durée expérimentale d'observation (celle comprise entre l'instant 0 et l'instant t_f où le degré d'avancement fictif α_f atteint la valeur 1) est dans tous les cas inférieure à celle qu'impliquerait l'attente de l'établissement complet de l'équilibre (pour lequel $\alpha = 1$).

1.4 Comparaison de deux vitesses moyennes de variation horaire

Soit à nouveau le système S, siège de la réaction telle qu'elle a été précédemment libellée et considérons plus particulièrement l'évolution du nombre de moles du réactif M'_1 qui, de 0 à l'instant 0 devient n'_{1e} à l'équilibre en prenant pour des temps intermédiaires $t_p, t_q \dots$ les valeurs $n'_{1p}, n'_{1q} \dots$ etc... liées entre elles par de simples rapports du type

$$\frac{n'_{1p}}{n'_{1q}} = \lambda_{pq} \quad (11)$$

Prenant ces valeurs n'_{1p} et n'_{1q} comme références consécutives, on écrira d'après éqn (8)

$$\bar{\zeta}_{\text{réf. } p} = \frac{n'_{1p}}{v'_1}$$

$$\bar{\zeta}_{\text{réf. } q} = \frac{n'_{1q}}{v'_1}$$
(12)

de manière à définir (à ξ donné) deux degrés d'avancements fictifs α_p et α_q (pour les indices $f = p$ et $f = q$)

$$\alpha_p = \frac{\xi}{\bar{\zeta}_{\text{réf. } p}} = v'_1 \frac{\xi}{n'_{1p}}$$

$$\alpha_q = \frac{\xi}{\bar{\zeta}_{\text{réf. } q}} = v'_1 \frac{\xi}{n'_{1q}}$$

D'où, pour un même avancement ξ , et compte-tenu de l'éqn (11)

$$\alpha_q = \lambda_{pq} \cdot \alpha_p$$
(13)

relation qui lie entre elles les valeurs des divers degrés d'avancement fictifs.

De même, compte-tenu de la relation (10), le rapport des transformées fictives correspondantes $g(\alpha_p)$ et $g(\alpha_q)$ ne sera autre que le rapport de leurs propres vitesses moyennes de variation horaire

$$\frac{g(\alpha_p)}{g(\alpha_q)} = \frac{k_{p(t)}}{k_{q(t)}} \quad (14)$$

La résolution d'un tel système est mathématiquement difficile: aussi chercherons nous à expliciter les fonctions de α sous forme d'un développement de Mc Laurin en ordonnant les termes suivant les puissances croissantes de α (l, m, n, \dots) et en appelant dans l'ordre de leur apparition $a, b, c \dots$ les coefficients numériques.

Dans ces conditions $g(x)$ prend la forme

$$g(x) \simeq ax^l + bx^m + cx^n + \dots$$

avec $l < m < n < \dots$

et la relation (14), en limitant aux trois premiers termes de chaque suite, devient

$$\frac{k_{p(t)}}{k_{q(t)}} = \frac{a\alpha_p^l + b\alpha_p^m + c\alpha_p^n}{a\alpha_q^l + b\alpha_q^m + c\alpha_q^n}$$

soit, en introduisant la relation (13) de proportionnalité entre α_p et α_q

$$\frac{k_{p(t)}}{k_{q(t)}} = \frac{1}{\lambda_{pq}^l} \frac{a + b\lambda_{pq}^{(m-l)} + c\lambda_{pq}^{(n-l)}}{a + b\lambda_{pq}^{(m-l)} \alpha_p^{(m-l)} + c\lambda_{pq}^{(n-l)} \alpha_p^{(n-l)}} \quad (15)$$

Il est ainsi possible, en maintenant α_p constant, de passer mathématiquement d'une vitesse moyenne de variation horaire à une autre; on peut cependant en tirer une application beaucoup plus intéressante.

1.5 Recherche d'une équation générale

Que l'on considère en effet que prendre pour deuxième référence non plus la valeur intermédiaire n'_{1q} du nombre de moles du produit M'_1 mais sa composition d'équilibre n'_{1e} , revient à comparer dans la relation (15) une vitesse moyenne de variation horaire $k_{p(t)}$ avec la constante de vitesse proprement dite k (telle qu'elle est définie dans la relation (4)).

Les relations (11), (13) et (15) s'écrivent, en désignant par l'indice e les valeurs attribuables à l'équilibre

$$n'_{1p} = \lambda_{pe} \cdot n'_{1e} \quad (11')$$

$$\alpha = \lambda_{pe} \cdot \alpha_p \quad (13')$$

$$\frac{k_{p(t)}}{k} = \frac{1}{\lambda_{pe}^l} \frac{a + b\alpha_p^{(m-1)} + c\alpha_p^{(n-1)}}{a + b\lambda_{pe}^{(m-1)} \alpha_p^{(m-1)} + c\lambda_{pe}^{(n-1)} \alpha_p^{(n-1)}} \quad (15')$$

Remarquons également que si t tend vers zéro, α_p tend aussi vers 0 tandis que le rapport $k_{p(t)}/k$ tend vers une limite finie

$$\frac{k_{p(0)}}{k} = \frac{1}{\lambda_{pe}^l} \quad (16)$$

la combinaison des relations (15') et (16) conduit alors à l'équation générale

$$\lambda_{pe}^{(n-1)} \cdot c\alpha_p^{(n-1)} \frac{k_{p(t)}}{k_{p(0)}} + \lambda_{pe}^{(m-1)} \cdot b\alpha_p^{(m-1)} \frac{k_{p(t)}}{k_{p(0)}} + a \frac{k_{p(t)}}{k_{p(0)}} - [a + b\alpha_p^{(m-1)} + c\alpha_p^{(n-1)}] = 0 \quad (17)$$

Polynôme de degré $(n-1)$ en λ_{pe} dont la résolution suppose que l'on ait fixé arbitrairement t , donc n'_{1p} , donc α_p et que l'on ait mesuré les vitesses moyennes de variation horaire de la transformée fictive $g(\alpha_p)$ aux temps 0 et t_p .

La valeur d'équilibre n'_{1e} du nombre de moles de l'espèce M'_1 , à laquelle il n'a pas effectivement été besoin d'accéder expérimentalement, se déduira aisément de n'_{1p} par le rapport déjà défini

$$n'_{1e} = \frac{n'_{1p}}{\lambda_{pe}} \quad (11')$$

2 DOMAINES D'APPLICATION

2.1 Application aux réactions extrêmement lentes

Nous avons posé au préalable certaines conditions, notamment sur l'unicité du mécanisme, sur la nature de l'échantillonnage et sur les conditions opératoires.

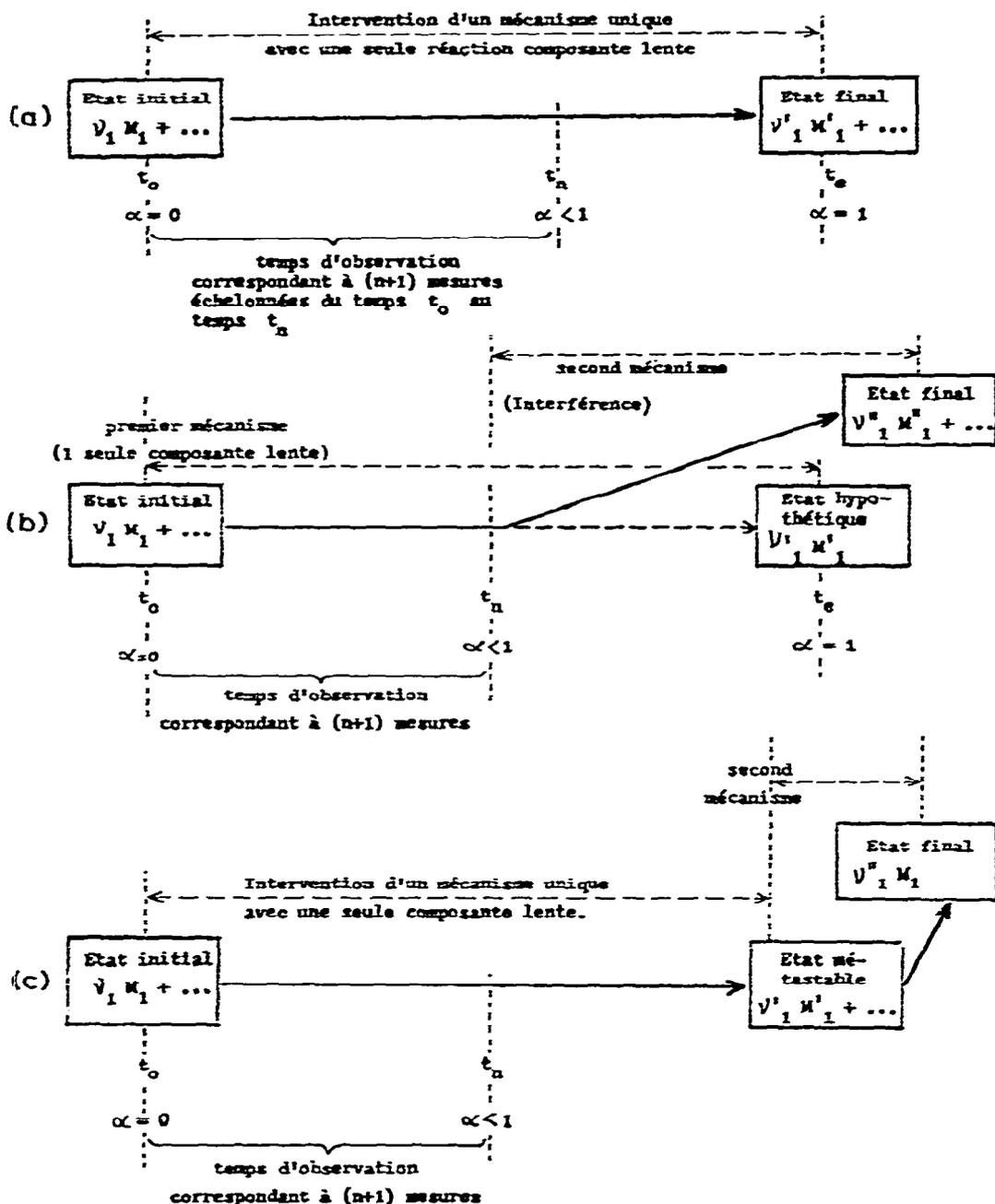


Fig. 2. Schémas théoriques montrant successivement l'emploi de la méthode de prospective cinétique de l'équilibre. (a) Dans le cas de réaction extrêmement lente; (b) dans le cas où la réaction principale est perturbée par une réaction parasite désynchronisée; (c) dans le cas où la première étape de la réaction conduit à un état métastable.

Pour des réactions obéissant à de tels critères nous pensons avoir montré qu'il était parfaitement possible de prévoir l'équilibre avant qu'il ne soit atteint: le traitement des données pourrait alors être schématisé de la manière suivante (Fig. 2a).

Supposons donc que l'on ait observé expérimentalement la réaction entre les temps t_0 et t_n et qu'à ce dernier instant le nombre de moles de l'espèce M_1 soit passé du 0 initial à la valeur n'_1 (que nous allons désormais conserver à titre de référence n'_{1p}); pour déterminer n'_{1e} , sa composition à l'équilibre qui n'a pas encore été atteinte expérimentalement, il faudra calculer la série des n valeurs du degré d'avancement fictif α_p , puis les n valeurs de la transformée fictive $g(\alpha_p)$. Enfin, ayant dans la représentation en coordonnées $[g(\alpha_p), t]$, mesuré graphiquement les deux valeurs que prend la pente de la corde de $g(\alpha_p)$ quand $\alpha_p = 0$ et $\alpha_p = 1$, on résoud l'éqn (17) de manière à déterminer la racine λ_{pe} ; n'_{1e} viendra alors en divisant le nombre n'_{1p} par λ_{pe} .

De telles déterminations sont surtout utiles lorsque la réaction est exagérément lente et que par conséquent l'état d'équilibre vrai est particulièrement difficile à déceler expérimentalement.

2.2 Application aux processus initiaux perturbés par des réactions parasites désynchronisées

Il se pourrait également que la réaction étudiée, tout en étant initialement gouvernée par une seule composante lente, soit à un instant donné de son avancement, parasitée par une réaction secondaire dite « désynchronisée » (dont le décalage d'origine résulterait par exemple d'une croissance très lente des germes).

Il n'est alors pas possible dans ces conditions d'observer expérimentalement l'équilibre de la première réaction, bien que ce soit cet état d'équilibre qui régit l'évolution cinétique de la première phase du processus.

Pendant nous pourrions l'estimer en procédant comme précédemment, à la seule condition que les n mesures soient effectuées dans le laps de temps où la première réaction est seule en jeu (Fig. 2b). En pratique d'ailleurs ceci se détermine aisément par l'absence de cassure sur les transformées fictives $g(\alpha_p) = f(t)$ (réfs. 2-4).

Un cas est celui de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau qui, dans une première étape, conduit globalement au composé d'addition $ZrCl_4, \varepsilon H_2O$ avec $0 < \varepsilon < 9$ (eau non stœchiométrique)



Mais l'hydrate formé se décompose à son tour lentement en libérant de l'acide chlorhydrique⁹⁻¹¹



C'est d'ailleurs l'observation expérimentale de l'interférence entre ces deux réactions qui a été le point de départ à l'élaboration de cette méthode de prospective, et ce sont les applications systématiques de cette méthode (ainsi que d'une autre, dérivée, utilisant un abaque⁴) qui nous ont permis de reconstituer l'allure des isothermes $\varepsilon = f(P_{H_2O})$ (réfs. 3 et 4).

3 EXEMPLES: FORMES PARTICULIÈRES DE L'ÉQUATION GÉNÉRALE

3.1 Envisageons maintenant à titre d'exemple concret quelques applications de l'éqn (17). Pour une réaction hétérogène notée globalement $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightleftharpoons AB_{\text{solide}}$ et répondant aux critères fixés en 1.1, nous savons que l'avancement résulte d'une synchronisation entre trois composantes, interfaciale externe, interfaciale interne et diffusive. Ainsi, en symétrie sphérique, correspondant pratiquement à la mise en expérience d'une poudre convenablement calibrée^{1,2} et selon Billy-Valensi⁵, l'instant t où le degré d'avancement est α se décompose en trois termes de « constantes de vitesses » respectives k_a , k_b et k_c .

$$t = \frac{r_0}{V_0(\Delta-1)k_a} \{ [1 + (\Delta-1)\alpha]^{\frac{1}{2}} - 1 \} + \frac{r_0}{V_0k_b} [1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}] + \frac{r_0^2}{2V_0k_c} \left\{ \frac{\Delta}{\Delta-1} - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\Delta-1} [1 + (\Delta-1)\alpha]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (18)$$

V_0 étant le volume molaire de A et Δ le coefficient d'expansion, ou quotient par V_0 du volume de AB issu d'une mole de A.

3.2 Qu'expérimentalement la réaction interfaciale interne soit seule régulatrice revient à considérer que les constantes k_a et k_c ont des valeurs infinies dans l'éqn (18), qui se réduit alors à

$$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}} = \frac{V_0k_b}{r_0} \cdot t$$

d'où $g(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$

En écrivant $g(\alpha)$ sous la forme développée $ax^l + bx^m + cx^n$ on obtient

$$g(\alpha) \simeq \frac{1}{3}\alpha + \frac{1}{9}\alpha^2 + \frac{5}{81}\alpha^3$$

avec $a = \frac{1}{3}$; $b = \frac{1}{9}$; $c = \frac{5}{81}$;

et $l = 1$; $m = 2$; $n = 3$.

C'est-à-dire que l'éqn (17), dans ce cas particulier, devient

$$\lambda_{pe}^2 \cdot \frac{5}{27} \alpha_p^2 \frac{k_{o(t)}}{k_{p(0)}} + \lambda_{pe} \cdot \frac{1}{3} \alpha_p \frac{k_{p(t)}}{k_{p(0)}} + \frac{k_{p(t)}}{k_{p(0)}} - (1 + \frac{1}{3} \alpha_p + \frac{5}{27} \alpha_p^2) = 0 \quad (17')$$

Théoriquement donc il suffit de donner arbitrairement α_p (ce qui fixe $k_{p(t)}$) pour extraire λ_{pe} . Cependant cette équation ne résulte que d'une approximation (suite limitée à 3 termes) et la solution λ_{pe} dépend quand même de α_p (réf. 4). Il est préférable dans ces conditions d'envisager plusieurs valeurs α_p et d'extrapoler λ_{pe} quand α_p tend vers 0.

3.3 Lorsque la diffusion est seule régulatrice c'est-à-dire pour $k_a = k_b = \infty$, l'éqn (18) se réduit au troisième terme de la somme. Pour un coefficient Δ voisin de 1, c'est-à-dire quand les masses spécifiques du réactif et du produit sont sensiblement

voisines, l'expression du terme de diffusion est souvent donnée^{6,8,12,13} sous la forme

$$g(\alpha) = \frac{1}{2} + \frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{1}{2}} - (1-\alpha) = \frac{2V_0k_c}{r_0^2} \cdot t$$

En procédant comme précédemment on écrira

$$g(\alpha) \simeq \frac{1}{6}\alpha_p^2 + \frac{2}{27}\alpha_p^3 + \frac{7}{162}\alpha_p^4$$

avec $a = \frac{1}{6}; \quad b = \frac{2}{27}; \quad c = \frac{7}{162};$

et $l = 2; \quad m = 3; \quad n = 4,$

valeurs qui, reportées dans l'éqn (17) permettent sa résolution comme en 3.2.

CONCLUSION

Le présent mémoire développe et justifie du point de vue théorique une méthode très générale de prévision par voie cinétique de la composition d'un système chimique hétérogène du type $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightleftharpoons AB_{\text{solide}}$.

Il nous est apparu en effet que la méthode de prévision que nous avons spécialement élaborée en vue de résoudre les problèmes très particuliers posés par l'hydratation du tétrachlorure de zirconium par la vapeur d'eau²⁻⁴ pouvait utilement s'appliquer aux réactions extrêmement lentes et aux réactions conduisant à des équilibres métastables; mais nul doute que d'autres développements sont possibles.

Ce que nous proposons en effet est plutôt un mode de raisonnement, basé sur l'emploi de données fictives que nous avons définies, et susceptible d'éclairer les difficultés rencontrées lors de la détermination de l'équilibre de certaines classes de réactions hétérogènes: la seule restriction vient de ce que les réactions doivent obéir à certains critères, que nous avons précisés et qui, notamment postulent l'unicité du mécanisme ainsi que celle de la réaction composante régulatrice.

Les recherches en cours tentent d'en généraliser maintenant l'application au cas de mécanisme unique gouverné par plusieurs composantes lentes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Beden, Communication à *Soc. Chim. France*, Limoges, 1973; *L'Actualité Chimique*, 4 (1974) 79.
- 2 B. Beden, M. J. Croissant et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim.*, (1974) 366.
- 3 B. Beden, A. Cointot, M. J. Croissant et G. Valensi, Communication à la 25^e réunion internationale de la *Société de Chimie Physique*, Dijon (1974), sous presse.
- 4 B. Beden, *Thèse de doctorat ès Sciences*, Poitiers, 1974, CNRS AO 9912.
- 5 M. Billy et G. Valensi, *Proc. CITCE*, Butterworths, London, 6 (1955) 371; *J. Chim. Phys.*, 53 (1956) 832.
- 6 B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip, Paris (1969).
- 7 P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1973, pp. 3-41.
- 8 G. Pannetier et P. Souchay, *Cinétique chimique*, Masson et Cie, Paris, 1964.
- 9 W. B. Blumenthal, *Ind. Eng. Chem.*, (1954) 528.
- 10 Ya. G. Goroshcenko et T. P. Spasibenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 12 (1967) 302.
- 11 N. I. Makushina et E. U. Perov, *Izv. Sib. Ord. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk.*, 3 (1967) 63.
- 12 G. Valensi, dans J. Benard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, pp. 232, 242, 209 et 189.
- 13 G. Pannetier, J. L. Abegg et J. Guenot, *Bull. Soc. Chim.*, (1961) 2126.