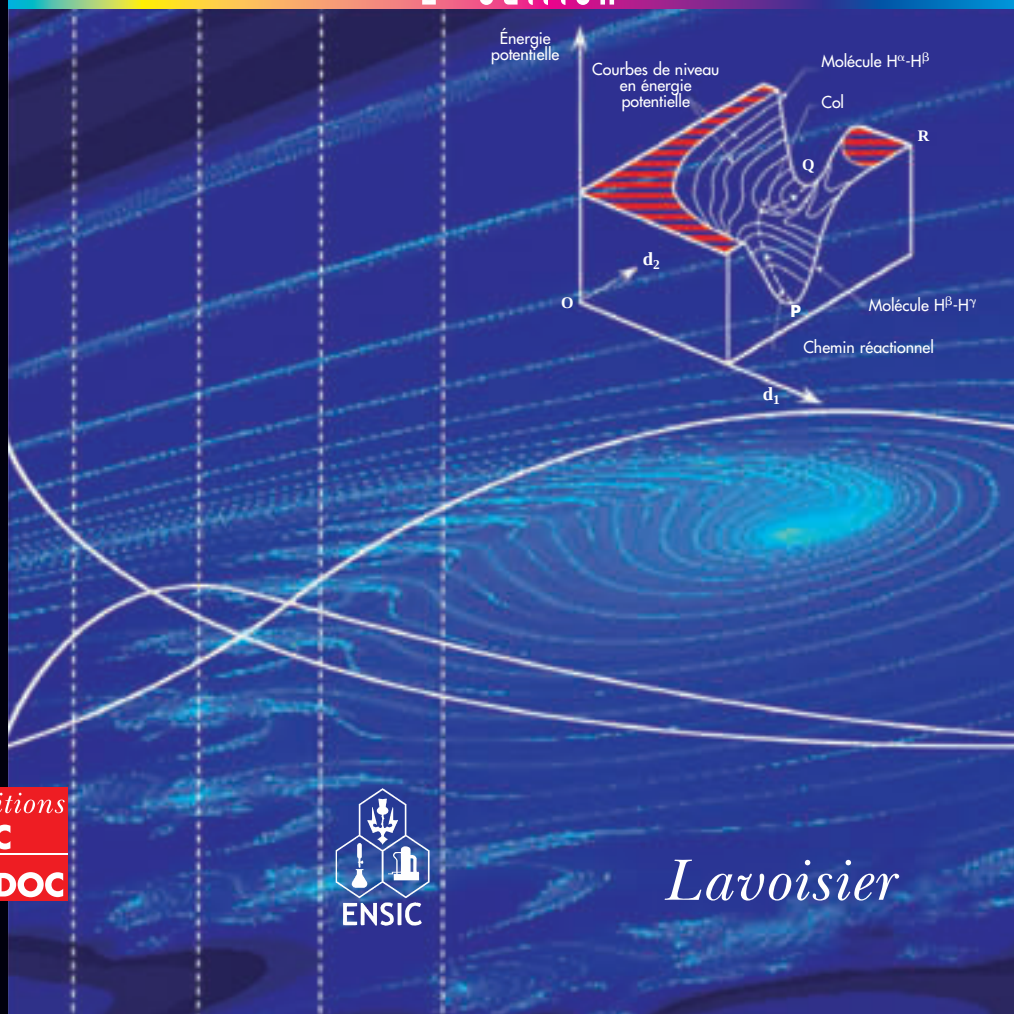


Cinétique et catalyse

2^e édition



Cinétique et catalyse

Cinétique et catalyse

2^e édition

Gérard Scacchi

*Ingénieur des industries chimiques
Docteur ès sciences physiques
Ancien professeur à l'École Nationale Supérieure
des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy*

Michel Bouchy

*Ingénieur des industries chimiques
Docteur ès sciences physiques
Ancien professeur à l'ENSIC*

Jean-François Foucaut

*Ingénieur des industries chimiques
Docteur ès sciences physiques
Ancien maître de conférences à l'ENSIC*

Orfan Zahraa

*Docteur ès sciences physiques
Laboratoire réactions et génie des procédés (LRGP)
Maître de conférences à l'ENSIC*

René Fournet

*Docteur ès chimie physique
Laboratoire réactions et génie des procédés (LRGP)
Professeur à l'ENSIC*



11, rue Lavoisier
75008 Paris

Chez le même éditeur, dans la même collection

Sécurité des procédés chimiques – Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques

A. Laurent, 2^e édition, 2011

Commande des procédés

J.-P. Corriou, 2^e édition, 2003

Pervaporation

J. Néel, 1997

Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs

J. Villiermaux, 2^e édition, 1995

Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique

N. Midoux, 1993

Éléments de génie électrochimique

F. Cœuret, A. Stork, 1993



© LAVOISIER, 2011

ISBN : 978-2-7430-1392-9 (2^e édition, 2011)

ISBN : 978-2-7430-0144-5 (1^{re} édition, 1996)

ISSN : 1251-5159

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands Augustins, 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 1^{er} juillet 1992 - art. L 122-4 et L 122-5 et Code pénal art. 425).

*Au professeur Michel Niclause
en hommage à son importante
contribution au développement
de la Cinétique Chimique en France*

Avant-propos de la première édition

Le présent ouvrage traite de la *cinétique chimique*, homogène et hétérogène. La *catalyse*, qu'elle soit également homogène ou hétérogène, est un sous-ensemble de la cinétique mais, étant donné son importance pratique, on peut la considérer comme une discipline à part entière, d'où le volume qui lui est accordé dans ce livre.

Le contenu de cet ouvrage correspond à l'enseignement de Cinétique dispensé aux élèves-ingénieurs de l'*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy* (Institut National Polytechnique de Lorraine). Ce cours de 2^{ème} Cycle constitue, avec celui de Génie de la Réaction Chimique (calcul des réacteurs), l'essentiel du module d'enseignement "*Systèmes Réactifs*" de l'ENSIC. Les deux cours sont complémentaires, les connaissances en cinétique fondamentale permettant aux étudiants d'aborder ensuite la mise en œuvre industrielle des réactions.

Le présent ouvrage vient donc compléter, en "amont", le livre de Génie de la Réaction Chimique du Professeur J. Villiermaux, déjà publié dans cette même collection. Il en est, toutefois, *indépendant* et s'adresse aussi bien aux élèves d'Ecoles d'Ingénieurs qu'aux Etudiants des 2^{ème} et 3^{ème} Cycles des Universités.

Les auteurs remercient à l'avance les lecteurs qui voudront bien leur faire part des remarques et critiques que leur a inspirées la lecture de cet ouvrage et feront leur possible pour en tenir compte dans la prochaine édition.

.

Les auteurs tiennent à remercier vivement Madame Annie Derrez pour la qualité de la dactylographie de cet ouvrage ainsi que Monsieur Jean Siotte pour le soin qu'il a apporté à la réalisation des figures.

.

Avant-propos de la deuxième édition

Dans sa 1^{re} édition, de 1996, le présent ouvrage développait les *concepts fondamentaux* et la *démarche scientifique* nécessaires à l'étude cinétique d'une réaction, qu'elle soit homogène ou hétérogène (catalytique ou non).

La première étape de cette étude concerne la *mesure de la vitesse de la réaction*, ou, plus exactement, des vitesses de disparition des réactifs et de formation des produits, ceci dans différents types de réacteurs « idéaux ». Cette étape est toujours possible, quelle que soit la complexité du mécanisme sous-jacent (encore inconnu à ce stade).

La seconde étape consiste en la détermination de « la » *loi de vitesse*, c'est-à-dire de l'expression mathématique qui relie « la » vitesse aux paramètres qui influent sur elle. Si l'établissement d'une telle loi est relativement simple dans le cas d'une réaction représentée par une seule équation stœchiométrique, il n'en est plus de même pour les réactions complexes qui impliquent plusieurs (parfois quelques dizaines, voire certaines) équations stœchiométriques. Ces équations sont généralement inconnues et la seule étude possible est l'établissement des lois de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit donné... ceci dans le meilleur des cas. Cette notion de loi de vitesse, pilier indispensable de la cinétique fondamentale, est souvent difficile à appliquer dans les exemples concrets industriels (voir ci-dessous).

Le but final du cinéticien est l'élaboration du *mécanisme intime* d'une réaction chimique complexe, étape généralement précédée par la détermination d'un schéma réactionnel, représentant la filiation des réactifs et produits, sans que l'on se préoccupe, à ce stade, des intermédiaires réactifs éventuels. Le développement de mécanismes cinétiques détaillés apparaît désormais nécessaire dans un grand nombre de secteurs de notre activité économique, pour lesquels une meilleure compréhension des réactions chimiques mises en jeu est nécessaire à l'optimisation de procédés.

Ainsi, face à une demande toujours croissante en énergie et avec, en perspective, une raréfaction des énergies fossiles (notamment du pétrole), il est devenu primordial *d'optimiser le fonctionnement des machines thermiques* en termes de rendement énergétique, de consommation ou encore d'émission de polluants. A ce titre, les recherches actuelles sur les moteurs à combustion interne de type HCCI (moteurs hybrides entre les moteurs essence et diesel) nécessitent plus que jamais une très bonne connaissance des délais d'auto-inflammation, ce qui, par voie de conséquences, implique de bien comprendre les mécanismes réactionnels détaillés de basse température (500-800 K). L'utilisation de *biocarburants oxygénés*, comme l'éthanol ou les esters méthyliques de colza, conduit à une modification de la composition des carburants usuels, composés quasi-exclusivement d'hydrocarbures. Il est donc nécessaire d'avoir une idée précise du changement de réactivité généré par ces carburants renouvelables et d'identifier les modifications engendrées en termes d'émission de polluants. Si les principaux polluants émis par la combustion restent le dioxyde de carbone (responsable en grande partie de l'effet de serre) et des imbrûlés comme le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote (NO) et les particules, d'autres polluants (certes plus minoritaires) peuvent aussi avoir des conséquences sur l'environnement et la santé. Ainsi, la formation de *composés organiques volatils* (COV) comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le benzène ou encore le buta-1,3-diène doit être minimisée en raison de leur très forte toxicité. Par ailleurs il est désormais bien connu que les COV participent, avec les oxydes d'azote, à la formation, parfois importante (pics de pollution urbaine) *d'ozone troposphérique*. Récemment, des recherches ont mis en évidence le risque majeur, dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, d'une augmentation régulière

et importante de N_2O (protoxyde d'azote) dans la stratosphère. Tous ces aspects liés à la formation de polluants et à leur interaction avec les problèmes d'environnement et de santé publique nécessitent, là encore, une bonne connaissance des mécanismes réactionnels responsables de la formation de ces composés. Si la combustion reste un domaine où le développement de modèles réactionnels détaillés est fondamental, d'autres applications industrielles mettant en jeu des réactions thermiques en phase gazeuse, nécessitent une description tout aussi détaillée de la cinétique. C'est le cas, par exemple, des *procédés de CVI* (Chemical Vapor Infiltration) qui permettent d'élaborer des composites thermostucturaux, ou encore de la dégradation thermique de *toxiques chimiques*.

Cette nécessité d'accéder à une modélisation fine d'un mécanisme réactionnel s'est manifestée concrètement, depuis une vingtaine d'années, dans un grand nombre d'études industrielles et environnementales, dont voici quelques exemples :

- modélisation cinétique des mécanismes de combustion d'hydrocarbures et formation des polluants ;
- mécanismes cinétiques en chimie atmosphérique (devenir des polluants, couche d'ozone) ;
- modélisation des vitesses de flamme et des délais d'auto-inflammation de combustibles oxygénés en turbine à gaz ;
- étude des cinétiques réactionnelles des produits de la pyrolyse-gazéification de la biomasse par voie haute température ;
- étude cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements ;
- cinétique de la dégradation de toxiques chimiques soumis à de fortes températures et pressions ;
- étude cinétique des mécanismes de dépôt de pyrocarbone à partir d'hydrocarbures gazeux pour la fabrication de composites carbone/carbone ;
- étude cinétique des réactions de mélanges à base de Si, B et C en vue du dépôt de carbures réfractaires.

Ce qui précède montre l'extraordinaire développement de l'implication de la cinétique chimique dans des études industrielles ou environnementales. Il n'a été possible que grâce aux progrès des *méthodes informatiques* (et des ordinateurs eux-mêmes) ainsi qu'à la mise au point de méthodes de calcul issues de la *chimie quantique*. On aura, en effet, remarqué que, dans tous les exemples cités précédemment, les réactions sont en phase gazeuse (sauf dans le cas de l'évolution thermique des pétroles où le milieu, généralement super-critique, est traité comme un gaz, en première approximation). L'essentiel de ces réactions est homogène mais la prise en compte de phénomènes hétérogènes est possible (exemples de dépôts). La cinétique homogène en phase gazeuse étant la plus simple et la plus aboutie d'un point de vue théorique, il est donc possible d'écrire des mécanismes radicalaires complexes à l'aide de *logiciels de génération « automatique » de processus élémentaires*, d'évaluer les grandeurs thermodynamiques et cinétiques de chacun de ces processus élémentaires par des *logiciels de calcul de chimie quantique* et, enfin, de *simuler le mécanisme théorique* par des logiciels de calcul capables de traiter des systèmes d'équations impliquant des constantes de vitesse couvrant un domaine de plus de dix puissances de dix. Ces derniers logiciels permettent également de dégager les voies réactionnelles importantes, de négliger les autres et donc d'aboutir à des *mécanismes simplifiés*, plus faciles à utiliser dans les études industrielles. C'est, par exemple, le cas de la modélisation de la combustion dans les moteurs ou machines thermiques, dans laquelle les logiciels de mécanique des fluides numérique sont déjà très consommateurs en temps de calcul et ne peuvent accepter, en plus, qu'une cinétique suffisamment simplifiée. Les progrès incessants de la technologie des ordinateurs permettront, à l'avenir, l'utilisation de mécanismes cinétiques plus complets.

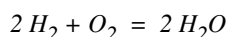
Il nous a semblé important, même dans un ouvrage consacré aux concepts fondamentaux de la cinétique, de montrer comment, aujourd'hui, ces concepts sont utilisés pour la *modélisation cinétique de réactions complexes en phase gazeuse, d'intérêt industriel*.

C'est la raison d'être de l'important et nouveau chapitre 12.

Introduction et présentation de l'ouvrage

1 — CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE CHIMIQUES

Considérons la réaction en phase gazeuse :



La *thermodynamique* permet d'en calculer la *constante d'équilibre*. A 300 K, par exemple, celle-ci est de l'ordre de 10^{80} . L'équilibre est donc, a priori, très déplacé dans le sens de la synthèse de H_2O . Pourtant, si on laisse en présence H_2 et O_2 , rien ne se passe. Le *temps de demi-réaction*¹, non mesurable directement, est estimé, à partir du mécanisme, connu, à 10^{25} années... En revanche, une flamme, une étincelle ou la présence de mousse de platine provoque l'explosion du mélange et la réaction est totale en quelque 10^{-6} seconde. La *vitesse de la réaction* (notion encore intuitive ici) est ainsi multipliée par un facteur de l'ordre de 10^{38} .

Cet exemple simple montre à la fois la puissance et les limites de la *thermodynamique chimique*. Partant d'un système donné, dans des conditions expérimentales connues, cette science est capable de prévoir la *position de l'équilibre* et donc la *composition du système final*. En revanche elle ne dit rien, ni sur le *temps* nécessaire pour atteindre cet équilibre, ni sur la façon dont se passe la réaction. C'est le rôle de la *cinétique* de combler ces lacunes.

Ainsi, pour une réaction donnée, dans des conditions expérimentales bien définies, trois cas peuvent se produire :

- la thermodynamique indique que la *réaction est impossible* (constante d'équilibre très petite) : il est alors inutile d'essayer de la mettre en œuvre
- la thermodynamique prévoit que la *réaction est possible* (constante d'équilibre grande). Deux cas se présentent alors :

¹ Comme nous le verrons dans le chapitre 3, ce temps correspond à la disparition de la moitié du réactif limitant, c'est-à-dire de H_2 ou O_2 si ces gaz sont en quantités stœchiométriques.

- la réaction, bien que thermodynamiquement permise, ne se produit pas, les réactifs restant dans un état de *faux équilibre* (exemple du mélange $H_2 + O_2$ précédent)
- la réaction se produit effectivement et les réactifs disparaissent avec une *vitesse notable*. Dans ce cas une complication peut survenir : au lieu de conduire aux produits (P_1) prévus dans la réaction étudiée, les réactifs peuvent donner lieu à une autre réaction, parallèle à la précédente et donnant d'autres produits (P_2). Evidemment cette nouvelle réaction doit être, également, permise par la thermodynamique et si sa vitesse est supérieure à celle de la réaction considérée, on observera essentiellement la formation des produits P_2 plutôt que P_1 .

On notera que c'est, dans ce cas, la *cinétique* qui oriente la réaction vers telle ou telle voie (toutes permises par la thermodynamique).

En réalité, on distingue deux types de cinétique : la *cinétique physique* qui s'intéresse à la façon dont les réactifs s'approchent l'un de l'autre (par diffusion, migration ou convection) et la *cinétique chimique* dont le but ultime est la compréhension de la façon dont se produisent les commutations de liaisons entre les réactifs et les produits.

Le présent ouvrage traite essentiellement de *cinétique chimique*. Toutefois les complications dues aux phénomènes de *transfert* et de *transport* seront évoquées lorsque cela se révèlera nécessaire (cinétique en phase liquide et réactions hétérogènes).

La cinétique chimique poursuit trois buts :

- ① la *mesure des vitesses de réaction* dans divers types de réacteurs
- ② la recherche des facteurs pouvant influencer sur la vitesse : pression, température, composition, force ionique, permittivité du milieu... Cette étude systématique conduit à l'écriture de la *loi de vitesse*, fonction mathématique reliant la vitesse aux paramètres précédents
- ③ enfin l'élaboration des *mécanismes réactionnels* représentant, de façon détaillée, la façon dont les molécules se réarrangent lors d'une réaction chimique globale. Lorsque celle-ci se révèle trop complexe, on se contente d'un mécanisme simplifié où ne figurent plus toutes les étapes élémentaires ni les intermédiaires très réactifs ; on parle alors de *schéma réactionnel*, ou *schéma de filiation des réactifs et produits*.

Il est important de noter dès maintenant que l'approche cinétique permet de *rejeter* un mécanisme donné parce qu'il est incompatible (cinétiquement parlant) avec les résultats expérimentaux ; en revanche la cinétique ne permet pas d'affirmer, avec certitude, que tel autre mécanisme est **le** mécanisme de la réaction étudiée. L'expérience montre, en effet, que plusieurs mécanismes différents peuvent conduire à des lois de vitesse identiques, compatibles avec les résultats expérimentaux. Très souvent, d'ailleurs, la précision insuffisante des expériences ne permet pas de distinguer entre des formulations de lois de vitesse très voisines. Seules des investigations plus poussées (par exemple détection d'intermédiaires très réactifs) peuvent, parfois, lever l'ambiguïté. Le cinéticien doit donc faire preuve d'une grande réserve lorsqu'il propose un mécanisme réactionnel...

La *cinétique chimique* fait appel :

- à la connaissance de la structure des atomes et molécules et à celle des liaisons chimiques (*spectroscopies, mécanique quantique*)
- à la *thermodynamique classique* (relations entre thermodynamique et cinétique pour deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre) et à la *thermodynamique statistique* (théories de vitesse).

La cinétique représente, en quelque sorte, l'aboutissement de nos connaissances sur la réaction chimique. C'est une science récente, beaucoup moins élaborée que ne l'est la thermodynamique parce qu'infiniment plus difficile. Malgré l'apport de quelques théories (surfaces d'énergie potentielle, théories de vitesse, théories des réactions unimoléculaires), elle reste une *science éminemment expérimentale* et donc faiblement prédictive. Son importance, tant fondamentale que pratique, n'en est pas moins grande comme nous le montrerons dans cet ouvrage.

2 — REACTIONS HOMOGENES, HETEROGENES ET HETERO-HOMOGENES

Il est important, tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue industriel, de savoir quelle est la *localisation* de la réaction chimique.

En cinétique chimique, on distingue ainsi deux grandes catégories de réactions :

- les *réactions homogènes* où la transformation a lieu au sein d'une seule phase, gazeuse ou liquide
- les *réactions hétérogènes* où la transformation a lieu à l'interface entre deux phases. Cette catégorie se subdivise en deux classes :
 - * les *réactions hétérogènes catalytiques* où le processus réactionnel se produit au contact entre la phase fluide (gazeuse ou liquide) et un solide réactif (catalyseur) qui participe à la réaction sans y être consommé, d'où le nom de *catalyse de contact* donné à ce type de transformation
 - * les *réactions hétérogènes proprement dites*, non catalytiques, où les réactifs appartiennent à des phases différentes. La combustion du carbone, l'attaque des métaux par les acides, l'oxydation des métaux... relèvent de cette catégorie. Notons que certaines réactions hétérogènes peuvent, toutefois, être accélérées par l'ajout de substances catalytiques : on a alors affaire à des *réactions hétérogènes catalysées*.

En fait, il n'est pas toujours facile de savoir si, dans des conditions déterminées, une réaction est homogène ou, au contraire, hétérogène au sens de la cinétique chimique, c'est-à-dire si les actes chimiques proprement dits de la réaction ont lieu au sein d'une phase ou, au contraire, à la surface de séparation de deux phases. De plus, certaines réactions impliquent, à la fois, des processus chimiques homogènes et des processus chimiques hétérogènes. Les exemples ci-dessous illustrent ces difficultés.

- a – On pourrait s'attendre, a priori, qu'une réaction se produisant dans un *système polyphasé*, soit une réaction hétérogène. Ce n'est pas toujours le cas ; elle peut relever, parfois, de la *cinétique homogène*.

Exemples :

- L'oxydation industrielle de substances organiques liquides fait intervenir les deux phases liquide et gazeuse, mais, en réalité, la réaction est purement *homogène*, entre le réactif liquide et l'oxygène dissous.
 - La décomposition thermique de l'éthanal en phase vapeur en présence d'un fil de platine chauffé vers 1000 °C ne relève pas de la catalyse hétérogène, contrairement à ce que l'on pourrait penser (le platine étant un catalyseur pour beaucoup de réactions chimiques). C'est une réaction *homogène*, thermique, qui se produit au voisinage du filament chauffé, celui-ci n'agissant que comme moyen de chauffage et n'ayant aucun rôle catalytique.
- b – A l'opposé du cas précédent, dans certaines *réactions hétérogènes catalytiques*, la transformation chimique ne serait pas localisée intégralement à la surface du catalyseur. Par exemple, dans la "dimérisation" oxydante du méthane¹ en présence de catalyseur, on pense que l'amorçage de la réaction se fait à la paroi du solide et que les radicaux libres ainsi créés propagent des chaînes en phase homogène gazeuse. On a affaire, ici, à une *réaction mixte "hétéro-homogène"*.
- c – Assez fréquemment une réaction se produisant au sein d'une phase unique (essentiellement gazeuse) se révèle ne pas être une véritable réaction homogène, par suite de l'existence "*d'effets de parois*". La vitesse est alors fonction de la *nature de la paroi* et/ou du *rapport surface/volume (S/V)* du réacteur. Il est facile d'étudier l'influence de ces facteurs ; pour faire varier le rapport S/V, on modifie les dimensions du réacteur ou, mieux, on remplit ce dernier de fragments de la matière dont est constituée la paroi. On peut ainsi multiplier par un facteur de l'ordre de 10 ce rapport S/V.

Dans certains cas, on constate que la vitesse de réaction diminue lorsque le rapport S/V augmente. C'est ainsi, par exemple, que l'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex ou en silice se trouve ralentie par une augmentation du rapport S/V. De même, l'explosion que l'on peut produire dans des mélanges d'hydrocarbure et d'oxygène, ne se transmet pas à travers des tubes de diamètre inférieur à quelques millimètres. C'est d'ailleurs sur ce principe que reposent les mesures de sécurité prises pour prévenir les explosions dans les mines (lampes de mineur, empilages de sécurité).

Dans d'autres cas, on observe, au contraire, une augmentation de la vitesse de réaction avec le rapport S/V.

Ces "effets de parois" peuvent être dus :

- à une *réaction catalytique hétérogène*, indépendante de la réaction homogène et qui se produit en parallèle avec celle-ci
- ou à des *processus hétérogènes* étroitement liés aux processus homogènes : processus *d'amorçage hétérogènes* conduisant à une accélération de la réaction globale (si la termination reste homogène) ou, réciproquement, processus de

¹ Le terme (impropre) de "dimérisation" du méthane est utilisé pour désigner les réactions permettant d'obtenir des composés à 2 (ou plus) atomes de carbone.

terminaison hétérogènes dont la conséquence est une inhibition de la réaction (si l'amorçage reste homogène).

S'il est important, du point de vue de la connaissance pure, de savoir si, dans certaines conditions, une réaction donnée s'effectue de façon entièrement homogène ou non, cette question présente aussi une *très grande importance pratique pour l'exploitation industrielle des réactions chimiques*. En effet, la transposition d'une réaction du stade du laboratoire à l'échelle industrielle entraîne généralement une diminution importante du rapport S/V du réacteur et, en outre, conduit souvent à changer de matériau pour sa construction. Certaines réactions gazeuses, lentes dans un réacteur de petites dimensions, deviennent rapides, voire même explosives, dans un grand récipient, tandis que d'autres réactions voient leur vitesse globale diminuer lorsqu'on augmente les dimensions du réacteur.

Avant toute tentative d'extrapolation du stade laboratoire au stade pilote et, a fortiori, au stade industriel, il est donc fondamental de bien connaître la nature – homogène ou/et hétérogène – de la réaction que l'on veut mettre en œuvre. Une étude systématique de l'influence de la nature de la paroi et du rapport S/V est donc une étape obligée dans l'élaboration d'un procédé industriel.

On peut considérer que la *cinétique chimique* se subdivise en quatre grandes catégories, par *ordre de complexité croissante*.

1 – La cinétique homogène en phase gazeuse

C'est la plus simple et donc la mieux connue. C'est également celle qui donne lieu à la meilleure approche théorique (surfaces d'énergie potentielle, théorie du complexe activé, théories des réactions unimoléculaires). En phase gazeuse, sauf à très basse pression, les phénomènes de transfert et de transport ne jouent aucun rôle. On a affaire à une cinétique chimique homogène "pure"... si les "effets de parois" évoqués plus haut n'interviennent pas notablement.

2 – La cinétique homogène en phase liquide

Dans ce cas les *phénomènes de transport* jouent un rôle qui peut, parfois, être déterminant. Par exemple, dans l'eau, la réaction "chimique" entre H^+ et OH^- est extrêmement rapide de sorte que la vitesse de réaction est limitée par la *diffusion* qui permet aux deux espèces de s'approcher l'une de l'autre. La vitesse mesurée est alors celle d'un phénomène physique et non chimique. Pour des réactions "chimiques" plus lentes, la diffusion n'est plus limitante et l'on a accès, expérimentalement, à la cinétique chimique "vraie" de la réaction. Lorsque la réaction et la diffusion ont des vitesses comparables, la vitesse observée expérimentalement est une combinaison plus ou moins compliquée des deux vitesses.

3 – La catalyse hétérogène

Les phénomènes se produisant à l'interface entre une phase fluide et le solide catalyseur sont d'une grande complexité par rapport à ceux existant en phase homogène. C'est pourquoi les mécanismes utilisés sont beaucoup plus *formels* ; les intermédiaires réactifs vrais (complexes de surface) sont mal connus et

généralement, on ne peut pas écrire des mécanismes aussi détaillés qu'en cinétique homogène. De plus les phénomènes physiques peuvent prendre une part considérable dans la cinétique globale de la réaction.

4 – La cinétique hétérogène non catalytique

Comme on l'a vu précédemment, la caractéristique commune de toutes les réactions hétérogènes est l'existence d'un *front de réaction*, c'est-à-dire d'une zone réactionnelle mobile d'épaisseur souvent faible. Cette zone sépare deux domaines de l'espace occupés par des mélanges chimiques de composition et propriétés différentes. Les produits de la réaction sont d'abord localisés au voisinage de ce front réactionnel et tendent à former une zone en partie isolante entre les réactifs. Pour qu'il y ait réaction, il faut que les réactifs diffusent l'un vers l'autre à travers cette zone. La vitesse de réaction observée est donc fonction du déplacement du front réactionnel et de la vitesse de diffusion des espèces.

Ce qui précède montre l'extrême complexité des phénomènes intervenant en cinétique hétérogène. On ne sera donc pas étonné que la compréhension de ce type de réaction soit beaucoup moins avancée que celle des réactions homogènes et même que celle des réactions hétérogènes catalytiques.

La très grande variété des réactions hétérogènes, due aux différentes phases possibles, ainsi que les difficultés expérimentales d'étude font que seule une proportion assez faible des divers types de réactions a fait l'objet d'une étude cinétique approfondie.

3 — PLAN ET PRESENTATION DE L'OUVRAGE

Remarque préliminaire

La plupart des vitesses de réaction sont mesurées sur des systèmes à *l'équilibre thermique*, c'est-à-dire où l'énergie des molécules est distribuée selon la statistique de Boltzmann. La cinétique correspondante est dite *macroscopique* puisqu'elle s'intéresse au comportement statistique d'un très grand nombre de molécules. Les études menées dans ce cadre apportent, comme nous le verrons, des renseignements considérables sur les phénomènes qui se produisent à *l'échelle moléculaire*, mais ces informations sont *indirectes* : on fait des hypothèses quant au comportement moléculaire et on vérifie leur compatibilité avec le comportement *global* du système.

Depuis quelques années, une nouvelle approche de la réaction chimique se développe, dans laquelle on étudie la réactivité de molécules dans des états bien définis. La cinétique correspondante est dite *microscopique*. Une des techniques essentielles utilisées pour mener à bien ces études est celle des *faisceaux moléculaires croisés*. Pour étudier, par exemple, la réaction bimoléculaire $A + B \rightarrow C + D$, on fait se croiser un faisceau de molécules A et un faisceau de molécules B. Dans chacun de ces faisceaux, on s'arrange pour que les molécules soient dans des états bien définis en ce qui concerne vitesse (de translation) et énergie interne. La réaction se produit au point d'intersection des deux flux moléculaires et on étudie la *dynamique* de la collision : directions et vitesses prises par les produits formés et les réactifs n'ayant pas réagi et répartition de l'énergie interne. On peut ainsi déterminer une *constante de vitesse à énergie donnée*

des réactifs. La constante de vitesse "globale" d'un processus élémentaire, en *cinétique macroscopique*, est alors la moyenne des constantes de vitesse à énergie donnée des réactifs, pondérée sur la fonction de distribution énergétique (Boltzmann) de ces réactifs.

Ainsi, au moins en principe, on peut accéder aux grandeurs macrocinétiques à partir de mesures relevant de la cinétique microscopique.

Dans le présent ouvrage, nous avons délibérément choisi de ne présenter que la *cinétique "classique", macroscopique*, en renvoyant le lecteur intéressé par ces aspects avancés à des ouvrages spécialisés (cf. Bibliographie en fin de volume).

PLAN DE L'OUVRAGE

- Chapitres 1 à 7 : Cinétique et catalyse homogènes
- Chapitres 8 à 10 : Adsorption et catalyse hétérogène
- Chapitre 11 : Cinétique hétérogène non catalytique
- Chapitre 12 : Modélisation cinétique des réactions complexes en phase gazeuse
- Bibliographie
- Index.

Nous présentons, ci-dessous, le contenu de chacun des chapitres.

PRESENTATION DE L'OUVRAGE

- 1 – Le chapitre 1 présente la **définition générale et la mesure de la vitesse** d'une réaction chimique. La vitesse est définie, dans le cas le plus général, à partir d'un *bilan de matière* sur chacun des constituants. Ce bilan, appliqué au cas de divers types de réacteurs (fermé, semi-fermé, ouvert parfaitement agité et ouvert à écoulement piston), fournit les relations permettant la *mesure* de la vitesse dans chaque réacteur.

Ce chapitre est écrit dans le même esprit (raisonnement par bilan, notations identiques) que le chapitre 3 "Bilans de matière dans les réacteurs idéaux" de l'ouvrage "Génie de la Réaction Chimique" (J. Villermux) de la même collection (ouvrage noté G.R.C.). Toutefois, il s'en distingue de deux points de vue :

- pour un cinéticien, un réacteur est un appareillage permettant la *mesure des vitesses* de réaction. Ces vitesses servent, *ensuite*, à élaborer les lois de vitesse. Au contraire, pour un ingénieur de génie chimique, ces lois sont nécessaires pour *dimensionner* le réacteur. C'est pourquoi, dans les exemples présentés au chapitre 3 de l'ouvrage de G.R.C., l'auteur suppose connues les lois cinétiques et les utilise abondamment. Encore faut-il que les cinéticiens, *en amont*, les aient déterminées. Ce sera le thème du chapitre 3 du présent ouvrage.
- le calcul d'un réacteur dépend, évidemment, de (ou des) *l'équation(s) stœchiométrique(s)* décrivant la réaction globale. En G.R.C. on suppose donc *connue(s)* cette (ces) équation(s). Pour un cinéticien, la situation est bien

différente : une réaction complexe peut faire intervenir des *dizaines d'équations stœchiométriques, évidemment inconnues*. Les seules grandeurs mesurables sont alors les vitesses de consommation des réactifs ou de formation des produits. Pour chaque type de réacteur, nous présentons donc, *d'abord*, les relations permettant la mesure de ces différentes vitesses (courantes ou initiales) avant d'envisager le cas où la stœchiométrie *unique* est connue puis celui où les stœchiométries *multiples* sont accessibles.

- 2 – Le chapitre 2 traite des **méthodes expérimentales** en cinétique chimique homogène. Seules les méthodes relativement simples à mettre en œuvre sont décrites. Les techniques sophistiquées utilisées dans certains laboratoires spécialisés sont seulement citées pour mémoire (renvoi à la Bibliographie en fin d'ouvrage).
Les méthodes spécifiques aux réactions hétérogènes sont présentées aux chapitres 8 à 11.
- 3 – Les **lois de vitesse** font l'objet du chapitre 3. On insiste sur le fait que ces lois ne dépendent que de la réaction et pas du type de réacteur utilisé. La distinction est soigneusement faite entre ordres initiaux et ordres courants et on montre comment ces notions permettent de mettre en évidence d'éventuels phénomènes d'autoaccélération ou d'autoinhibition.
- 4 – Le chapitre 4 a trait aux **processus élémentaires** et aux **théories de vitesse**. Il présente d'abord la *théorie des collisions* et son application à la théorie de Lindemann des réactions unimoléculaires. La *théorie du complexe activé* est ensuite développée de façon détaillée avant que l'accent ne soit mis sur les complications qui apparaissent en *phase liquide* par rapport à la phase gazeuse : influence du milieu sur les constantes de vitesse des processus ioniques, effets de solvant, corrélations, influence de la pression. On présente, en fin de chapitre, les *relations entre paramètres cinétiques et grandeurs thermodynamiques* pour deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre, en soulignant le danger de l'utilisation abusive de ce type de relations dans le cas de réactions globales, non élémentaires.
- 5 – Le chapitre 5 traite des **mécanismes réactionnels en cinétique homogène**. Dans un ordre de complexité croissante, on y présente d'abord les *schémas réactionnels*, simples arbres de filiation des réactifs et produits où les éventuels intermédiaires réactifs n'apparaissent pas. A cette occasion, on introduit la notion importante de *produits primaires et non primaires*. Après avoir rapelé les principaux résultats obtenus en *cinétique formelle* (relations mathématiques reliant les concentrations des divers constituants et le temps), on aborde les *mécanismes réactionnels* proprement dits. Des exemples de réactions en *séquence ouverte* (*réactions par stades*) sont d'abord examinés puis le cas des réactions en *séquence fermée* (*réactions en chaîne*) est traité de façon très détaillée. L'accent est mis sur la notion d'*étape limitante*.
Ce chapitre traite également, succinctement, du cas particulier des *réactions photochimiques*.
- 6 – Le très court chapitre 6, qui a trait aux **généralités sur la catalyse**, présente les notions communes à ce type d'activation et permet d'introduire les chapitres 7 (catalyse homogène) et 8, 9 et 10 (catalyse hétérogène).

On insiste sur le fait que l'effet catalytique est dû à une *diminution de l'enthalpie libre d'activation* et pas seulement de celle de l'énergie d'activation (rôle important de l'entropie d'activation).

- 7 – Les différents types de **catalyse homogène** sont abordés dans le chapitre 7 : catalyse *acido-basique* (spécifique et généralisée), catalyse en *oxydo-réduction*, catalyse *enzymatique*, catalyse de *réactions en chaîne* radicalaires (notion de "catalyse négative"), enfin *catalyse de coordination*.
- 8 – L'acte catalytique en catalyse de contact implique l'**adsorption** d'au moins l'un des réactifs. C'est l'objet du chapitre 8. La *physisorption* et la *chimisorption* y sont présentées de façon détaillée (origines, différences). Un accent particulier est mis sur la *cinétique d'adsorption* et sur les *isothermes d'adsorption* dont on fait largement usage dans le chapitre suivant (modèle de Langmuir).
- 9 – Après un rappel de l'acte catalytique et la comparaison réaction homogène–réaction catalytique hétérogène, le chapitre 9 présente divers **modèles cinétiques classiques en catalyse hétérogène**. L'accent est mis sur le modèle fondamental de *Langmuir-Hinshelwood* et les modèles apparentés. D'autres modèles plus spécifiques sont également présentés, l'ensemble servant de base à la *cinétique chimique formelle* dont les lois sont nécessaires au développement d'un procédé.
- 10 – Le chapitre 10 est réservé aux **catalyseurs industriels**. La *préparation* de ces catalyseurs y est décrite en détail et les *principaux types de catalyseurs* sont présentés. Sont également discutés les caractères généraux des catalyseurs, sur le plan chimique, tels que *l'activité* et la *sélectivité*. Le chapitre se termine par une description des techniques de *caractérisation* des catalyseurs, en particulier celles propres à l'étude des solides.
- 11 – Un aperçu des **réactions hétérogènes non catalytiques** est donné dans le chapitre 11. Deux types de modèles sont présentés. En premier lieu, on développe les *modèles morphologiques de germination–croissance* où la chimie de la réaction est ignorée et, en second lieu, on aborde les *modèles moléculaires* qui reposent, par contre, sur une description détaillée de la chimie de la réaction.
- 12 – Le chapitre 12 traite de la **modélisation cinétique des réactions complexes en phase gazeuse** et présente les méthodes informatiques et de chimie quantique qui permettent, actuellement, d'aborder les réactions d'oxydation et de combustion (moteurs, turbomachines) et de chimie atmosphérique (formation des polluants, destruction de la couche d'ozone, ...) – Il s'agit là d'une généralisation et d'une application à des cas concrets actuels, des concepts fondamentaux vus dans les chapitres 1 à 7.

Notations

Symboles

Indices – Exposants

Lorsqu'un même symbole désigne plusieurs grandeurs différentes, on fait figurer, entre parenthèses, le numéro du *chapitre*, voire du *paragraphe*, où intervient chacune des grandeurs. Ceci ne concerne pas les symboles courants, valables tout au long de l'ouvrage.

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
A	Absorbance ou densité optique	1	1
A	Facteur préexponentiel (ou facteur de fréquence, ou constante d'action, ou facteur d'Arrhenius) pour une réaction homogène d'ordre n	$(\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3)^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$(\text{mol}^{-1} \cdot \ell)^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$
A _a (8)	Facteur préexponentiel de k _a	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$
A _d (8)	Facteur préexponentiel de k _d	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
A _ℓ	Réactif limitant	—	—
A (11)	Aire interfaciale	m ²	cm ²
A (8 à 11)	Aire spécifique	m ² ·kg ⁻¹	m ² ·g ⁻¹
a _j	Activité du constituant A _j	1	1
a, b... (5.3)	Concentrations molaires courantes des constituants A, B...	mol·m ⁻³	mol·ℓ ⁻¹
a ₀ , b ₀ ... (5.3)	Concentrations molaires initiales des constituants A, B...	mol·m ⁻³	mol·ℓ ⁻¹
a _{eq} , b _{eq} ... (5.3)	Concentrations molaires des constituants A, B... à l'équilibre	mol·m ⁻³	mol·ℓ ⁻¹
a (9)	Aire externe du grain de catalyseur	m ² ·kg ⁻¹	m ² ·g ⁻¹
a ₀ (12.32)	Rayon de Bohr	m	Å
b (8) (9)	Constante (d'équilibre) d'adsorption	Pa ⁻¹	m ³ ·mol ⁻¹
b ₀ (8) (9)	Constante d'adsorption - terme préexponentiel	Pa ⁻¹	m ³ ·mol ⁻¹
b _i (8)	Constante d'adsorption de la couche i	Pa ⁻¹	m ³ ·mol ⁻¹
C (8.5)	Coefficient caractéristique de l'équation BET	1	1
C ou c	Concentration molaire	mol·m ⁻³	mol·ℓ ⁻¹
C _{-j} (11.32)	Concentration en lacune de la couche -j	mol·m ⁻³	
C _d (11.33)	Concentration en défaut	mol·m ⁻³	

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
C_i (11.32)	Concentration en sites interstitiels	mol.m^{-3}	
C_j (11.32)	Concentration en défaut de la couche j	mol.m^{-3}	
C_M (11.32)	Concentration en atome métallique	mol.m^{-3}	
C_s (9.5)	Concentration à la surface d'un grain de catalyseur	mol.m^{-3}	$\text{mol.}\ell^{-1}$
C_p	Capacité calorifique molaire à pression constante	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	
C_v	Capacité calorifique molaire à volume constant	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	
c	Vitesse de la lumière dans le vide ($2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)	m.s^{-1}	
c_j	Concentration molaire courante du constituant A_j , notée aussi $[A_j]$	mol.m^{-3}	$\text{mol.}\ell^{-1}$
$c_{j,0}$	Concentration molaire initiale du constituant A_j , notée aussi $[A_j]_0$	mol.m^{-3}	$\text{mol.}\ell^{-1}$
c_0	Concentration unitaire	mol.m^{-3}	$\text{mol.}\ell^{-1}$ mol.cm^{-3}
$c_{0,s}$ (8.4)	Concentration superficielle unitaire	mol.m^{-2}	mol.cm^{-2}
$c_{0,v}$ (8.4)	Concentration volumique unitaire	mol.m^{-3}	$\text{mol.}\ell^{-1}$
c_a	Coefficient d'accomodation	1	1
D_j	Coefficient de diffusion du constituant A_j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	
D_e (9.5)	Coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	
D_j (1.4)	Débit molaire de formation d'un produit A_j	mol.s^{-1}	
D'_j (1.4)	Débit molaire de consommation d'un réactif A_j	mol.s^{-1}	
$\overline{DP}$	Degré de polymérisation	1	1
d (8.5)	Dimension caractéristique de la molécule	m	nm, Å
d (4.31)	Distance interatomique (molécule diatomique)	m	nm, Å
E	Energie d'activation	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
E_{exp} (4.34)	Energie d'activation expérimentale d'Arrhenius	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
$E(i)$ (11)	Energie d'activation de la réaction quand l'étape i est l'edv	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
E_a (8.3)	Energie d'activation d'adsorption	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
E_{app} (9.2)	Energie d'activation apparente d'une réaction	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
E_d (8.3)	Energie d'activation de désorption	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
E_i (11)	Energie d'activation du processus direct de l'étape i	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
E	Energie potentielle	J.mol^{-1}	e.V
E	Einstein = 1 mole de photons ou l'énergie d'une mole de photons	1 (J.mol^{-1})	1 (kJ.mol^{-1})
E_F (8)	Niveau de Fermi	J.mol^{-1}	
E^0	Potentiel normal d'un couple redox	V	
e	Charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$)	C	
F	Force	N	
F (12.32)	Opérateur de Fock	—	—
F	Faraday (96493 C)	(C)	

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
F_j	Débit molaire du constituant A_j	mol.s^{-1}	
f (11)	Flux molaire	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	
G	Energie de Gibbs <i>ou</i> enthalpie libre	J	kJ
G (11)	Vitesse de croissance d'un germe	m.s^{-1}	
g	Accélération de la pesanteur ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$)	m.s^{-2}	
g_j	Energie de Gibbs (ou enthalpie libre) molaire partielle <i>ou</i> potentiel chimique du constituant A_j (notée aussi μ_j)	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
H (12.32)	Opérateur hamiltonien	—	—
H	Enthalpie	J	kJ
h_j	Enthalpie molaire partielle du constituant A_j	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
h_a^* (8.3)	Enthalpie différentielle de l'espèce adsorbée	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
h	Constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)	J.s	
h_t (9.5)	Coefficient de transfert de masse	m.s^{-1}	
I	Force ionique d'une solution (molarités)	mol.m^{-3}	$\text{mol.}\ell^{-1}$
I_a	Intensité lumineuse absorbée	E	
I_0	Intensité lumineuse incidente	E	
I_t	Intensité lumineuse transmise	E	
I_{red} (12.31)	Moment d'inertie réduit	kg.m^2	$\text{uma.}\text{\AA}^2$
K	Constante d'équilibre thermodynamique (adimensionnelle)	1	1
K_c	Constante d'équilibre (échelle des concentrations)	1	1
$K_c^\ddagger$ (4.33)	Pseudo-constante d'équilibre (théorie du complexe activé)	1	1
K_m (7.32)	Constante de Michaelis	mol.m^{-3}	$\text{mol.}\ell^{-1}$
k	Constante de vitesse pour une réaction homogène d'ordre n	$(\text{mol}^{-1}.\text{m}^3)^{n-1}.\text{s}^{-1}$	$(\text{mol}^{-1}.\ell)^{n-1}.\text{s}^{-1}$
k	Constante (apparente) de vitesse spécifique (réaction hétérogène)	$\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$
k_0	Constante de vitesse initiale pour une réaction homogène d'ordre initial n_0	$(\text{mol}^{-1}.\text{m}^3)^{n_0-1}.\text{s}^{-1}$	$(\text{mol}^{-1}.\ell)^{n_0-1}.\text{s}^{-1}$
k_0 (4.34)	Constante de vitesse à dilution infinie (ordre n)	$(\text{mol}^{-1}.\text{m}^3)^{n-1}.\text{s}^{-1}$	$(\text{mol}^{-1}.\ell)^{n-1}.\text{s}^{-1}$
k_0 (11)	Constante de vitesse de germination spontanée	s^{-1}	
k_∞ (4.41)	Constante de vitesse dans un milieu de permittivité relative infinie	$(\text{mol}^{-1}.\text{m}^3)^{n-1}.\text{s}^{-1}$	$(\text{mol}^{-1}.\ell)^{n-1}.\text{s}^{-1}$
k_∞ (4.22)	Valeur limite de k_{uni} à haute pression (phase gazeuse)	s^{-1}	
k_a	Constante de vitesse d'adsorption	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$
k_b (11)	Constante de vitesse du processus de branchement	s^{-1}	
k_{bim} (4.23)	Pseudo-constante d'ordre 2 pour un processus bimoléculaire (phase gazeuse)	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\ell.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_d	Constante de vitesse de désorption	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
k_i (9.5)	Constante de vitesse spécifique superficielle	m.s^{-1}	

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
k_t	Constante de vitesse d'un processus de terminaison	variable	
k_{uni} (4.22)	Pseudo-constante d'ordre 1 pour un processus monomoléculaire (phase gazeuse)	s^{-1}	
k_v (9.5)	Constante de vitesse spécifique volumique (ordre 1)	s^{-1}	
k_B	Constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)	J.K^{-1}	
k_D	Constante de vitesse de diffusion (réactions homogènes)	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\ell.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k (4.33)	Constante de force	$\text{kg.mol}^{-1}.\text{s}^{-2}$	$\text{g.mol}^{-1}.\text{s}^{-2}$
L (8.4)	Quantité de sites d'adsorption par unité d'aire	mol.m^{-2}	
$L(r_p)$ (8.5)	Densité de longueur de pore	1	1
ℓ	Longueur	m	cm, nm
M (4.22)	Partenaire de collision (réactions en phase gazeuse)	—	—
$[M]_{1/2}$ (4.22)	Concentration de transition (courbe de "fall-off")	mol.m^{-3}	$\text{mol}.\ell^{-1}$
M_j	Masse molaire du constituant A_j	kg.mol^{-1}	g.mol^{-1}
m	Masse	kg	g
m (4.82)	Paramètre relatif au réactif (corrélation de Grünwald-Winstein)	1	1
N_A	Constante d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	mol^{-1}	
N_c (8)	Nombre de collisions par unité de temps et de surface	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	$\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$
N_g (11)	Nombre de germes	1	1
N_0 (11)	Quantité de germes potentiels	1	1
$N(Q)$ (8.5)	Densité de quantité de sites (normée)	mol.J^{-1}	
N_r (9)	Vitesse de rotation ("turnover number")	s^{-1}	
n_j	Quantité (courante) du constituant A_j	mol	
$n_{j,0}$	Quantité initiale du constituant A_j	mol	
n_a (8.3)	Quantité adsorbée	mol	
n_R	Indice de réfraction	1	1
n (8.5)	Coefficient caractéristique de l'isotherme de Freundlich	1	1
n_j	Ordre courant partiel (ou "ordre partiel au cours du temps") par rapport à un constituant A_j	1	1
$n_{j,0}$	Ordre initial partiel par rapport à un constituant A_j	1	1
n	Ordre courant global (ou "ordre global au cours du temps") d'une réaction ($n = \sum_j n_j$)	1	1
n_0	Ordre initial global d'une réaction ($n_0 = \sum_j n_{j,0}$)	1	1
P ou p	Pression	Pa	bar, atm
P_0 ou p_0	Pression standard ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)	Pa	bar
P_j ou p_j	Pression partielle du constituant A_j	Pa	bar
P^0 (8.5)	Pression de vapeur saturante	Pa	bar
$P_{1/2}$ (4.22)	Pression de transition (courbe de "fall-off")	Pa	bar

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
P_i	Facteur stérique pour une réaction i	1	1
Q_p	Chaleur de réaction à pression constante	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
Q_v	Chaleur de réaction à volume constant	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
Q (8.3)	Chaleur d'adsorption	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
$Q_{\text{diff.}}$ (8.3)	Chaleur d'adsorption différentielle	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
$Q_{\text{int.}}$ (8.3)	Chaleur d'adsorption intégrale molaire	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
Q_{st} (8.3)	Chaleur isostérique molaire	J.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
Q	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$	$\ell.\text{s}^{-1}$
Q_j	Fonction de partition globale d'un constituant A_j	1	1
$Q_{\text{CA}}^{\neq}$	Fonction de partition globale du complexe activé amputée de la contribution de la vibration "lâche"	1	1
$Q_{j,d^\circ \text{ lib.}}$	Fonction de partition d'un constituant A_j relative à un degré de liberté donné (translation, rotation, vibration ou électronique)	1	1
q_{v,v_i}	Fonction de partition de vibration pour le vibreur de fréquence v_i	1	1
q (8)	Quantité adsorbée	mol	$\text{cm}^3 \text{ CNTP}$
q (8.5)	Quantité adsorbée par unité de surface	mol.m^{-2}	
q_{max} (8.5)	Quantité maximale adsorbée	mol	
R	Nombre de réactions indépendantes	1	1
R	Résistance électrique	Ω	
R	Constante des gaz ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	
R_1	Constante des gaz exprimée en $\ell.\text{bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (0,08314)		$\ell.\text{bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R_M	Réfraction molaire	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	
R (11)	Rayon de l'embryon	m	
r_i	Vitesse courante de la réaction i (homogène)	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$
r_j	Vitesse courante de formation du produit A_j (homogène)	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$
r'_j	Vitesse courante de consommation du réactif A_j (homogène)	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$
$r_{i,0}$	Vitesse initiale de la réaction i (homogène)	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$
$r_{j,0}$	Vitesse initiale de formation du produit A_j (homogène)	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$
$r'_{j,0}$	Vitesse initiale de consommation du réactif A_j (homogène)	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$
$r_{\text{fict.}}$ (3.113)	Vitesse courante fictive	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{mol}.\ell^{-1}.\text{s}^{-1}$
r (8)	Vitesse spécifique superficielle (hétérogène)	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	
r (9)	Vitesse spécifique massique (hétérogène)	$\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$	
$r(i)$ (11)	Vitesse de la réaction quand l'étape (i) est l'edv	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	
r_a (8)	Vitesse d'adsorption	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	
r_a^o (8)	Vitesse d'adsorption sur surface nue	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	
r_d (8)	Vitesse de désorption	$\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
r_g (11)	Vitesse d'apparition des germes	s^{-1}	
r_{is} (11)	Vitesse interfaciale spécifique	$mol.s^{-1}.m^{-2}$	
r_{tot} (11)	Vitesse de la réaction pour l'ensemble du solide	$mol.s^{-1}$	
r_v (9.5)	Vitesse spécifique volumique	$mol.s^{-1}.m^{-3}$	$mol.s^{-1}.\ell^{-1}$
r (8.1)	Distance interatomique, intermoléculaire	m	nm, Å
r (9.5)	Distance au centre du grain de catalyseur	m	
r_g (9.5)	Rayon du grain de catalyseur	m	
r_p (8.5)	Rayon de pore	m	nm, Å
S	Entropie	$J.K^{-1}$	
S (11)	Aire d'une interface	m^2	cm^2
s_j	Entropie molaire partielle du constituant A_j	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	
$s_a^\bullet$ (8.3)	Entropie différentielle de l'espèce adsorbée	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	
s (8.4)	Coefficient de collage	1	1
s_0 (8.4)	Coefficient de collage sur surface nue	1	1
s (11.22)	Variable muette du domaine de Laplace	s^{-1}	
s (8.5)	Aire moléculaire	m^2	Å ²
T	Température absolue	K	
T	Période de vibration	s	
T_n, T_c (12.32)	Opérateur énergie cinétique pour les noyaux/ électrons	—	—
t	Temps	s	
t_s	Temps de séjour	s	
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction	s	
t_M (5.32)	Période d'induction (AEQS)	s	
t_p (8.5)	Epaisseur de la couche adsorbée	m	nm, Å
U	Energie interne	J	kJ
$U_j^0(T)$ (4.31)	Energie interne molaire standard du constituant A_j à la température T	$J.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
$U^{0\neq}(T)$ (4.31)	Energie interne molaire standard du complexe activé à la température T	$J.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
u_j	Energie interne molaire partielle du constituant A_j	$J.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
u_a (8.3)	Energie interne molaire de l'espèce adsorbée	$J.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
$u_a^\bullet$ (8.3)	Energie interne différentielle de l'espèce adsorbée	$J.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
V ou v	Volume	m^3	ℓ, cm^3
V (8.5)	Volume molaire	$m^3.mol^{-1}$	$\ell.mol^{-1}$
V (11.23)	Volume de produit	m^3	ℓ
V_m, V_{ee}, V_{ne} (12.32)	Opérateurs énergie potentielle pour les noyaux, les électrons ou électrons-noyaux	—	—
V_∞ (11.23)	Volume de produit en fin de réaction	m^3	ℓ
v_j	Volume molaire du constituant A_j pur	$m^3.mol^{-1}$	$\ell.mol^{-1}$
v_m (4.34)	Volume molaire du solvant	$m^3.mol^{-1}$	$\ell.mol^{-1}$
v (11.22)	Volume d'un germe	m^3	Å ³

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
v_a (8.3)	Volume molaire de l'espèce adsorbée	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ell \cdot \text{mol}^{-1}$
v_p (8.5)	Volume poreux	m^3	ℓ
$\bar{v}_\mu$ (A.4.1)	Vitesse relative moyenne d'une molécule A par rapport à une molécule B	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
X	Centre actif	—	—
X_ℓ	Taux de conversion du réactif limitant A ℓ (stœchiométrie unique)	1	1
$X_{\ell, i}$	Taux de conversion du réactif limitant A ℓ dans la stœchiométrie i	1	1
X^0 (11.2)	Taux de conversion fictif	1	1
x_j	Fraction molaire du constituant A_j	1	1
Z_{AA}, Z_{AB}	Nombre de collisions entre les molécules A (ou entre A et B) par unité de volume et unité de temps	$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Z_0	"Nombre de collision" : nombre de collisions entre une mole de A et une mole de B par unité de volume et par unité de temps	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ell \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
z_j	Valence de l'ion j	1	1
z (8.4)	Nombre de sites voisins d'un site	1	1
α (2.25)	Angle de rotation du plan de polarisation de la lumière	rad.	deg.
$[\alpha]_\lambda^\theta$ (2.25)	Pouvoir rotatoire spécifique d'un constituant à la température θ (°C) et à la longueur d'onde λ	$\text{rad} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$\text{deg} \cdot \ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
α (8.1)	Coefficient de capture	1	1
α (8.1)	Polarisabilité	m^{-3}	—
β (5.64)	Coefficient de branchement	1	1
$\beta^\bullet$ (A.5.2)	Radicaux du type β	—	—
γ_j	Concentration équivalente d'un constituant A_j	$\text{eq} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{eq} \cdot \ell^{-1}$
γ_j	Coefficient d'activité d'un constituant A_j	1	1
γ (8.5)	Tension superficielle	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	—
ΔX	Opérateur signifiant "valeur finale de la grandeur X moins sa valeur initiale"	—	—
$\Delta_i Z$	Opérateur signifiant : $(\partial Z / \partial \xi)_{T,P}$ pour toute grandeur extensive, pendant une réaction	—	—
$\Delta_i Z^0$	Grandeur extensive standard de réaction	—	—
$\Delta_i Z_c$	Grandeur extensive de réaction avec l'état de référence : concentration unitaire	—	—
$\Delta_i Z^{\text{pur}}$	Grandeur extensive de réaction avec l'état de référence : corps pur	—	—
$\Delta_i Z_j^0$	Grandeur extensive standard de formation d'un constituant A_j	—	—
$\Delta^\neq Z^0$	Grandeur extensive standard d'activation	—	—
$\Delta^\neq Z_c$	Grandeur extensive d'activation avec l'état de référence : concentration unitaire	—	—
$\Delta^\neq Z^{\text{pur}}$	Grandeur extensive d'activation avec l'état de référence : corps pur	—	—
ΔE_a (8.4)	Incrément d'énergie d'activation d'adsorption	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔQ (8.5)	Incrément de chaleur d'adsorption	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
ΔG_g (11.22)	Enthalpie libre de formation d'un embryon	J	
ΔG_s (11.22)	Enthalpie libre de formation de l'interface d'un embryon	J	
$\Delta G_{\max}$ (11.22)	Enthalpie libre maximale de formation d'un embryon	J	
ΔG_v (11.22)	Enthalpie libre de changement de phase d'un embryon	J	
Δg_v (11.22)	Enthalpie libre volumique de changement de phase	J.m ⁻³	
ε (9.5)	Porosité	1	1
ε	Energie d'un photon	J	kJ
ε_λ	Coefficient d'extinction molaire d'un milieu, à la longueur d'onde λ	m ³ .mol ⁻¹ .m ⁻¹	ℓ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹
ε_0	Permittivité du vide (8,854×10 ⁻¹² C ² .N ⁻¹ .m ²)	C ² .N ⁻¹ .m ²	
ε_r	Permittivité relative <i>ou</i> constante diélectrique relative	1	1
η (9.5)	Efficacité du grain de catalyseur	1	1
θ_j	Taux de recouvrement en constituant A _j	1	1
θ_*	Fraction de surface libre	1	1
θ	Température en °C	°C	
$\theta_{r,j}$	Température de rotation du rotor j	K	
$\theta_{v,j}$	Température de vibration du vibreur j	K	
κ (9.2)	Constante de vitesse vraie d'un processus	s ⁻¹	
Λ (2.27)	Conductibilité équivalente	S.m ² .éq ⁻¹	S.cm ² .éq ⁻¹
Λ_∞ (2.27)	Conductibilité équivalente à dilution infinie	S.m ² .éq ⁻¹	S.cm ² .éq ⁻¹
λ (5.61)	Longueur de chaîne	1	1
λ	Longueur d'onde	m	cm, nm
λ (11.3)	Épaisseur d'une tranche cristalline élémentaire	m	
$\mu^\bullet$ (A.5.2)	Radicaux du type $\mu^\bullet$	—	—
μ (4.21)	Masse réduite molaire	kg.mol ⁻¹	g.mol ⁻¹
μ_j (4.52)	Moment dipolaire du constituant A _j	C.m	
μ_j	(+ g _j) Enthalpie libre molaire partielle du constituant A _j = potentiel chimique de A _j	J.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
$\mu_a^\bullet$ (8.3)	Enthalpie libre différentielle de l'espèce adsorbée	J.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
ν_j, ν_ℓ	Coefficients stœchiométriques algébriques du constituant A _j ou du réactif limitant A _ℓ (stœchiométrie unique)	1	1
ν_{ij}, ν_i	Coefficients stœchiométriques algébriques du constituant A _j ou du réactif limitant A _ℓ dans la stœchiométrie i	1	1
ν (8)	Fréquence d'oscillation	s ⁻¹	
ν_j	Fréquence de la vibration j	s ⁻¹	
$\nu^\ddagger$	Fréquence de décomposition du complexe activé	s ⁻¹	
$\bar{\nu}$	Nombre d'ondes ($\bar{\nu} = 1/\lambda$)	m ⁻¹	cm ⁻¹
ξ	Avancement d'une réaction unique (réacteur fermé)	mol	

SYMBOLE	GRANDEUR	Unités S.I.	Autres unités courantes
ξ_i	Avancement de réaction pour la stœchiométrie i (réacteur fermé)	mol	
$\dot{\xi}$	Avancement d'une réaction unique (réacteur ouvert)	mol.s ⁻¹	
$\dot{\xi}_i$	Avancement de réaction pour la stœchiométrie i (réacteur ouvert)	mol.s ⁻¹	
Π	Signe produit	—	—
ρ_j	Masse volumique du constituant A _j	kg.m ⁻³	g.cm ⁻³
ρ_g (9.6)	Masse volumique du grain de catalyseur	kg.m ⁻³	g.cm ⁻³
ρ (4.83)	Constante de réaction (corrélacion de Hammet)	1	1
Σ	Signe somme	—	—
σ_A (4.21)	Diamètre moléculaire de la molécule A	m	cm, nm
σ_{AB} (4.21)	Diamètre moléculaire moyen des molécules A et B	m	cm, nm
σ (4.83)	Constante de substituant (corrélacion de Hammet)	1	1
σ (9.4)	Coefficient "stœchiométrique" d'une étape	1	1
σ_{ij} (12.41)	Coefficient de sensibilité relatif	—	—
$\sigma_{int,j}$ (12.31)	Symétrie de la rotation interne j	—	—
σ_r (12.31)	Nombre de symétries externes d'une molécule	—	—
τ (1.71)	Temps de passage	s	min
τ_c (9.64)	Temps de contact	s	min
ϕ_j (5.821)	Rendement quantique de formation d'un produit A _j ou de consommation d'un réactif A _j	1	1
ϕ (5.64)	Facteur de branchement net	1	1
ϕ (9.5)	Critère de Thiele modifié	1	1
$\phi_i(\bar{r})$ (12.32)	Orbitale moléculaire mono-électronique	—	—
φ (9.5)	Critère de Thiele	1	1
φ (5.82)	Rendement quantique primaire	1	1
φ (3.11)	Facteur d'autoaccélération ou d'autoinhibition	1	1
φ_j (12.32)	Orbitale atomique	—	—
χ (2.27)	Conductivité d'une solution électrolytique	S.m ⁻¹	S.cm ⁻¹
χ (12.32)	Fonction spin-orbitale	—	—
Ψ	Fonction d'onde	—	—

Indices

- o instant initial
- ∞ fin de réaction
- a adsorption : réaction d'adsorption ou état adsorbé
- c état de référence : concentration unitaire
- d désorption : réaction de désorption
- e entrée (réacteur ouvert)
- eq équilibre
- g phase gazeuse
- i indice de réaction
- j indice de constituant (A_j)
- ℓ réactif limitant (A_ℓ)
- ℓ phase liquide
- s sortie (réacteur ouvert)

Exposants

- o état standard (1 bar)
- ≠ grandeur d'activation
- pur état de référence : corps pur

Table des matières

CHAPITRE 1

Définition et mesure de la vitesse d'une réaction chimique

1.1 — VITESSES DE CONSOMMATION D'UN REACTIF OU DE FORMATION D'UN PRODUIT	1
1.11 — Définition.....	1
1.12 — Unités d'extensité	2
1.2 — VITESSE DE REACTION GLOBALE.....	3
1.21 — Cas d'une stoechiométrie unique.....	3
1.211 — Définition de la vitesse globale	3
1.212 — Convention d'écriture d'une équation stoechiométrique, en cinétique chimique.....	3
1.213 — Utilisation des coefficients stoechiométriques algébriques	4
1.22 — Cas de stoechiométries multiples.....	5
1.3 — CLASSIFICATION DES REACTEURS CHIMIQUES	6
1.31 — Mode d'introduction des réactifs et d'élimination des produits	6
1.311 — Réacteur fermé (R.F.)	6
1.312 — Réacteur semi-fermé (R.S.F.)	6
1.313 — Réacteur ouvert (R.O.).....	7
1.32 — Evolution dans le temps	7
1.321 — Réacteur en régime permanent	7
1.322 — Réacteur en régime transitoire	7
1.33 — Degré de mélange à l'intérieur du réacteur	8
1.331 — Réacteur parfaitement agité (ou encore "homogène")	8
1.332 — Réacteur ouvert à écoulement piston (R.P.)	8
1.34 — Rôle de la température	8
1.4 — BILANS INSTANTANES DE QUANTITE DE MATIERE	9
1.41 — Stoechiométries inconnues	9
1.411 — Expression des bilans de matière.....	9

1.412 — Introduction des vitesses de consommation des réactifs et de formation des produits	11
1.413 — Introduction des débits volumiques.....	13
1.414 — Deux cas particuliers importants	14
1.42 — Stoechiométries connues.....	17
1.421 — Stoechiométrie unique	17
1.422 — Stoechiométries multiples.....	18
1.5 — REACTEUR FERME, ISOTHERME, PARFAITEMENT AGITE.....	19
1.51 — Stoechiométries inconnues.....	19
1.511 — Cas général.....	19
1.512 — Cas du réacteur fermé à volume constant.....	20
1.52 — Stoechiométries connues.....	21
1.521 — Stoechiométrie unique	21
1.522 — Stoechiométries multiples.....	21
1.53 — Avancement et taux de conversion en réacteur fermé	22
1.531 — Variable d'avancement ξ (De Donder)	22
1.532 — Taux de conversion.....	25
1.54 — Mesure expérimentale de la vitesse en réacteur fermé de composition uniforme.....	29
1.541 — Stoechiométries inconnues	29
1.542 — Stoechiométries connues	31
1.6 — REACTEUR SEMI-FERME, ISOTHERME, A COMPOSITION UNIFORME	34
1.7 — REACTEUR OUVERT, PARFAITEMENT AGITE, EN REGIME PERMANENT	38
1.71 — Stoechiométries inconnues.....	38
1.711 — Cas général ($Q_s \neq Q_e$).....	38
1.712 — Cas où Q_s est identique à Q_e	40
1.72 — Stoechiométries connues.....	41
1.721 — Stoechiométrie unique	41
1.722 — Stoechiométries multiples.....	41
1.73 — Avancement et taux de conversion en réacteur ouvert, parfaitement agité, fonctionnant en régime permanent	42
1.731 — Variable d'avancement x	43
1.732 — Taux de conversion.....	44
1.74 — Mesure expérimentale de la vitesse en réacteur ouvert, parfaitement agité, en régime permanent	47
1.741 — Stoechiométries inconnues	47
1.742 — Stoechiométries connues	50
1.8 — REACTEUR OUVERT, A ECOULEMENT PISTON, EN REGIME PERMANENT	52
1.81 — Stoechiométries inconnues.....	52
1.811 — Première forme de l'équation caractéristique	52
1.812 — Introduction du temps de passage et du temps de séjour	54
1.813 — Cas particulier où le débit volumique reste égal au débit d'entrée Q_e	54
1.814 — Cas général où Q varie entre l'entrée et la sortie du réacteur	55
1.82 — Stoechiométries connues.....	56
1.821 — Stoechiométrie unique	56
1.822 — Stoechiométries multiples.....	57

1.83 — Avancement, taux de conversion et seconde forme de l'équation caractéristique en réacteur piston fonctionnant en régime permanent	57
1.831 — Variable d'avancement x	57
1.832 — Taux de conversion et seconde forme de l'équation caractéristique	58
1.84 — Mesure expérimentale de la vitesse en réacteur piston fonctionnant en régime permanent	60
1.841 — Stoechiométries inconnues	60
1.842 — Stoechiométries connues	64
ANNEXE 1.1 — Cas d'une réaction en phase gazeuse mise en œuvre dans des réacteurs ouverts en régime permanent (réacteur parfaitement agité et réacteur piston)	67
ANNEXE 1.2 — Mesure de la vitesse dans un réacteur piston avec variation du débit volumique entre entrée et sortie du réacteur et en supposant inconnues les équations stoechiométriques	71
ANNEXE 1.3 — Tableau comparatif des divers types de réacteurs idéaux	76
ANNEXE 1.4 — Avancement généralisé (ou normalisé)	76

CHAPITRE 2

Techniques expérimentales de mesure des vitesses

2.1 — GENERALITES	77
2.11 — Critères de classification	77
2.111 — Méthodes avec prise d'essai	77
2.112 — Méthodes "in situ" sans prise d'essai	78
2.12 — Panorama des méthodes	78
2.121 — Avec prise d'essai	78
2.122 — Sans prise d'essai	78
2.13 — Remarque préalable concernant certaines méthodes physiques	79
2.2 — PRESENTATION DE QUELQUES METHODES COURAMMENT UTILISEES	82
2.21 — Variations de pression	82
2.22 — Variations de viscosité et/ou de densité	83
2.221 — En phase gazeuse	83
2.222 — En phase liquide	83
2.23 — Variations de la conductibilité thermique	84
2.24 — Spectrophotométries d'absorption	84
2.25 — Polarimétrie	85
2.26 — Méthodes utilisant les courbes intensité-potentiel : polarographie, potentiométrie, ampérométrie	85
2.261 — Polarographie	85
2.262 — Ampérométrie	86
2.263 — Potentiométrie et pH-métrie	87
2.27 — Conductimétrie	88
2.28 — Dilatométrie	90
2.29 — Calorimétrie	92