

Réponses d'un système aux contraintes qui le placent hors d'équilibre *

par Ginette Watelle-Marion, Michel Lallemand et Gilles Bertrand

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon)

Un sujet de réflexion



G. Watelle-Marion

Le premier acte du cinéticien qui décide d'étudier une réaction entre une phase condensée, solide ou liquide, et une phase gazeuse, est d'imposer au système des conditions précises de mise hors d'équilibre; conditions qu'il cherche à maintenir constantes durant toute l'évolution, comme en témoignent les nombreux efforts technologiques qui furent faits dans ce sens pour réaliser des réacteurs isobares et isothermes. Dans ce cas, c'est donc pour une pression et une température choisies et maintenues constantes dans l'enceinte réactionnelle que l'expérimentateur trace une courbe $\alpha(t)$ donnant le degré d'avancement de la réaction en fonction

du temps. Ensuite il définit les caractères cinétiques de la transformation étudiée à partir d'un faisceau de telles courbes, tracées pour une même pression et diverses températures ou pour une même température et diverses pressions. Enfin il cherche à interpréter les résultats ainsi acquis.

C'est sur ce point que nous souhaitons attirer l'attention du lecteur, car si le cinéticien est bien conscient du fait que les facteurs d'action à l'interface ne conservent pas, durant l'évolution, les valeurs qu'il a imposées dans le réacteur, il minimise souvent l'importance de leur modification et en tient rarement compte au stade de l'interprétation. Or celle-ci est faite à partir d'une représentation graphique du phénomène étudié en fonction des conditions imposées dans l'enceinte réactionnelle. Le danger est donc que l'emplacement ou la forme de la courbe représentative soient fortement modifiés par rapport à ce qu'ils seraient si le phénomène était représenté en fonction des valeurs réelles des facteurs d'action à l'interface. Le chercheur peut ainsi être entraîné vers des interprétations sans objet qui risquent de retarder la compréhension des phénomènes naturels.



M. Lallemand



G. Bertrand

Avant d'illustrer ces quelques propos il convient de définir différents termes qui seront utilisés au cours du développement qui suit.

L'instrument de prévision théorique du mouvement qu'est la thermodynamique des processus irréversibles (1) distingue les forces qui sont des facteurs d'irréversibilité et source de mouvement (affinités chimiques, gradients de température, de potentiel chimique, etc...) et les flux qui sont les vitesses des processus irréversibles. Il existe des phénomènes purs comme la conduction thermique mais il en existe beaucoup qui ne sont pas indépendants et résultent du couplage de flux et de forces.

De plus nous distinguerons deux types de variables comme l'a fait récemment A. Pacault (2, 3) qui a présenté d'une manière nouvelle certains problèmes liés à l'évolution:

- celles que l'expérimentateur choisit d'imposer dans le réacteur et qu'il contrôle : la température, la pression, le débit gazeux, le rayonnement etc... ce sont les *contraintes* auxquelles il soumet le système.

- * Exposé présenté à la « Conférence de thermocinétique » organisée, les 4 et 5 mars 1976 à Cadarache, par le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division de chimie analytique de la S.C.F. sur le thème : *Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse.*

- celles qu'il peut mesurer au cours de l'évolution mais dont il n'est pas maître; ce sont les *réponses*.

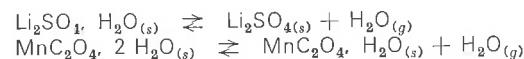
Un ensemble de réponses pour un ensemble donné de contraintes fixe l'état du système et la succession des états est l'évolution. La prise en compte des vitesses généralisées $\frac{d\alpha_i}{dt}$ où $\alpha_i(t)$ désigne une variable

généralisée, en fonction du temps, détermine le mouvement du système (4). Ainsi l'équilibre est défini par l'identité des contraintes et des réponses de même nature; c'est le cas particulier de mouvement nul.

Voici maintenant l'exemple particulièrement frappant d'un phénomène considéré comme une anomalie durant plusieurs décennies, alors qu'il peut être aisément compris en distinguant les contraintes des réponses et en considérant le couplage entre les composantes de la production d'entropie.

Une loi de pression inconnue

De nombreux travaux, relatifs à la vitesse d'une décomposition thermique, ont porté sur des transformations d'hydrates salins en hydrates inférieurs ou en sels anhydres telles que



Les courbes d'avancement $\alpha(t)$ sont pour la plupart obtenues par thermogravimétrie. Lorsque l'étude est faite à une température T_1 et successivement aux pressions P_1, P_2, P_3 (fig. 1) les couples de contraintes $T_1P_1; T_1P_2 \dots$ mettent le système hors d'équilibre en l'éloignant de plus en plus de son domaine de stabilité initial depuis la pression d'équilibre P_e jusqu'au vide à une même température. De ce faisceau de courbes $\alpha(t)$ on tire, pour un degré d'avancement donné, la courbe $v(P)_T$ représentative de la vitesse en fonction de la contrainte pression, pour une valeur donnée de la température imposée.

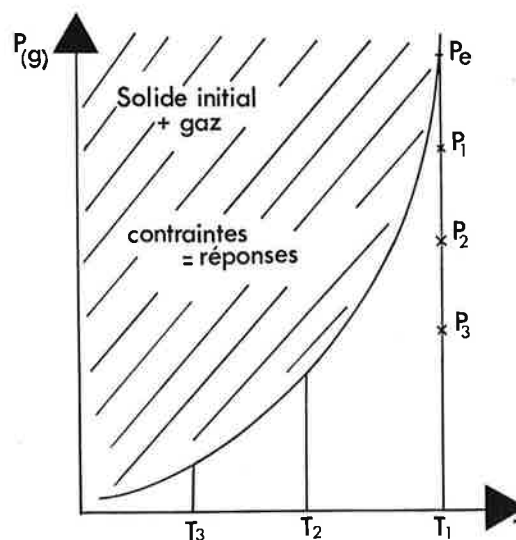


Figure 1. Domaine de stabilité du système Solide 1 + Gaz dans l'espace des contraintes.

Les travaux bibliographiques signalent pour certaines décompositions l'obtention d'une courbe monotone, continûment croissante depuis la pression d'équilibre P_e jusqu'au vide. C'est le cas de la transformation du formiate de manganèse dihydraté en monohydrate (5) représentée figure 2.

Les modèles actuels de cinétique hétérogène, bien qu'ils ne fassent pas la distinction entre contraintes et réponses arrivent à expliquer cette forme de courbe en proposant des fonctions homogographiques (6, 7) mais ils se révèlent incapables de rendre compte d'un second type de courbes caractérisées par la présence de deux extremums.

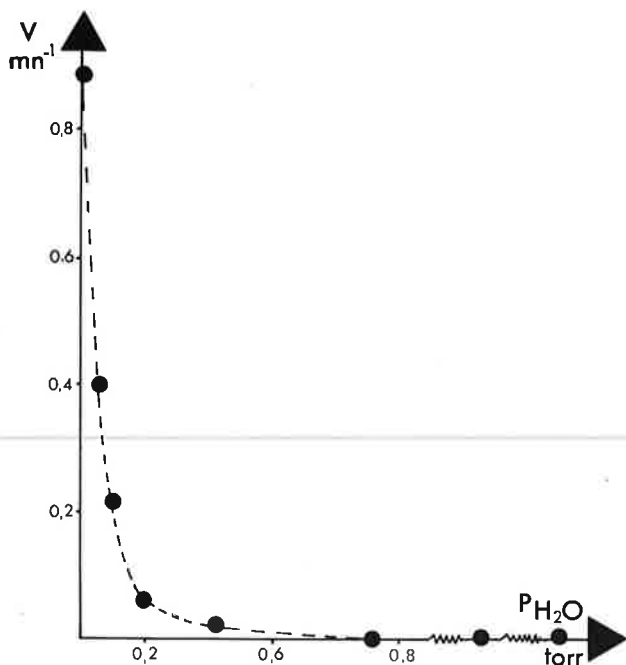


Figure 2. Courbe $v(P)_T$ représentative de la déshydratation du formiate de manganèse dihydraté à 35 °C.

Son observation fut faite pour la première fois en 1931 par Smith et Topley (8) en étudiant la décomposition de l'oxalate $MnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ (fig. 3). Elle fut signalée depuis pour de nombreuses déshydrations

Le solide n'est pas en cause

Le résultat suivant dément catégoriquement la responsabilité supposée de la phase solide. L'étude expérimentale de la vitesse d'évaporation des liquides, en fonction de la pression imposée, permet en effet de retrouver des courbes présentant les deux extremums caractéristiques (17, 18).

Les expériences furent faites dans un évaporateur-condensateur dont un schéma de principe est donné figure 4. L'appareillage est constitué d'un tube en U renversé dont les deux branches sont reliées par un robinet qui permet soit la mise sous vide de l'ensemble, soit l'établissement de la pression du gaz. La branche de gauche A constitue précisément le point froid du dispositif qui permet d'imposer la contrainte pression. L'échantillon liquide est disposé dans la branche de droite B et la contrainte température est imposée par un thermostat entourant le tube laboratoire. Au temps zéro, on établit la pression de vapeur imposée par le point froid dans le compartiment A et l'on suit le déplacement de l'interface liquide-gaz à l'aide d'un cathétomètre.

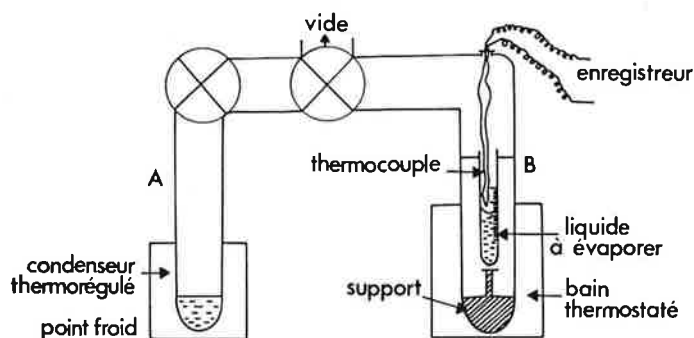


Figure 4. Schéma de principe de l'évaporateur-condenseur.

Les courbes des figures 5 et 6, traduisant pour les contraintes indiquées, la vitesse de l'évaporation de l'eau et de l'éthanol, présentent les deux extremums caractéristiques de l'effet Smith-Topley.

Ce résultat n'est pas signalé par des travaux antérieurs car à notre connaissance très peu de recherches ont été faites dans le domaine des basses pressions en maintenant la température constante pour une série d'expériences. Par contre il a été fréquemment constaté que la

(9 à 15). Le phénomène représenté par une telle courbe, fut appelé effet Smith-Topley.

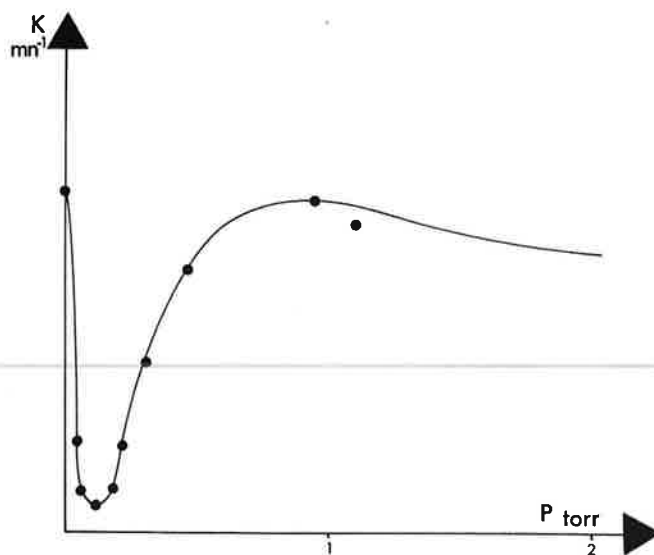


Figure 3. Déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté (8).

Celui-ci n'ayant pas trouvé d'explication dans le contexte actuel de la cinétique fut considéré comme une anomalie. En conséquence il n'existe que des interprétations qualitatives qui engagent la responsabilité de la phase solide (8, 9, 16) notamment en mettant en cause la cristallinité imparfaite du solide produit.

vitesse d'évaporation des liquides est très inférieure à celle que prévoient les diverses expressions proposées à partir de la théorie cinétique des gaz et de la thermodynamique des états d'équilibre (19, 20). K. Hickman (21) écrit d'ailleurs à ce sujet « On the huge family of liquids, there has been something of a scandal... They do not evaporate as theory requires! » A propos de ce désaccord les chercheurs prirent parfaitement conscience du fait que l'endothermicité de la réaction provoque un refroidissement non négligeable du liquide qui entraîne par conséquent un ralentissement de la vitesse de changement d'état. Toutefois les bases théoriques ne furent pas pour autant repensées et l'intervention de l'effet thermique

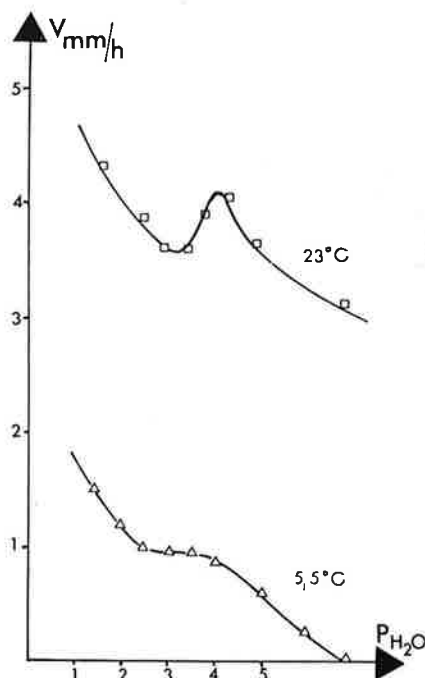


Figure 5. Évaporation de l'eau.

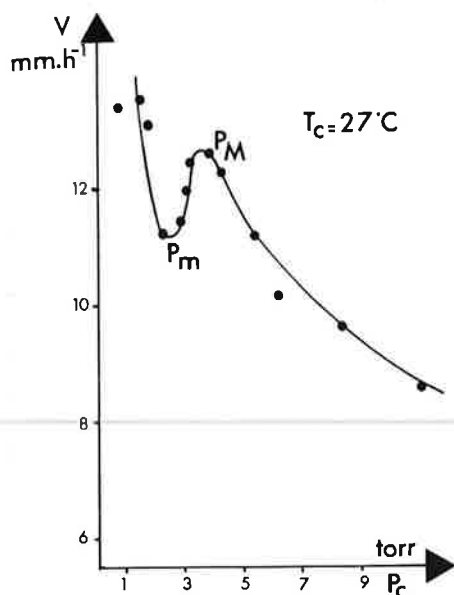


Figure 6. Évaporation de l'éthanol. P_c et T_c : contraintes pression et température.

fut seulement introduite au titre d'une perturbation, par un coefficient correctif.

Avant de décrire un modèle nouveau du phénomène d'évaporation, il nous paraît intéressant de donner quelques résultats d'expériences, qui, bien que très simples, nous ont guidés dans son élaboration et justifient l'importance donnée à la thermodiffusion dans ce modèle. On utilise l'évaporateur-condenseur dont le schéma de principe est donné figure 4. Les mesures de température fournies par les thermocouples disposés de part et d'autre de l'interface liquide-gaz conduisent aux résultats suivants :

- 1) la température de la phase liquide diminue brusquement aux tous premiers instants de la réaction et devient stationnaire. Comme le montre la figure 7 le niveau de liquide après s'être abaissé brusquement, régresse avec une vitesse linéaire.
- 2) le gradient de température installé dans le gaz est loin d'être négligeable. Dans le cas de l'évaporation de l'eau sous une pression de 2 torrs et à 23 °C il est d'environ 50 °C/mm dans une couche gazeuse de 2/10 de mm puis il diminue ; mais pour un éloignement de l'interface de 1 cm la température de la contrainte n'est pas encore retrouvée.
- 3) l'écart ΔT entre la température du thermostat et celle du liquide à

Un modèle thermodynamique d'interface

Ce modèle, qui se rapporte à l'évaporation des liquides a été conçu dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles car cet ensemble théorique est une condition nécessaire du traitement des systèmes ouverts en évolution. Il s'agit d'un modèle unidimensionnel considérant une interface plane.

Évaluation de la production d'entropie.

L'interface étant le siège de phénomènes irréversibles, il fournit donc une contribution non nulle à la production d'entropie. C'est cette grandeur qui sera tout d'abord évaluée pour traduire l'évolution du système. L'équation de base choisie est celle qui fut proposée par M. Barrère et R. Prud'homme (22). Elle fut simplifiée en éliminant les termes de viscosité, de flux transversaux, de flux dans le liquide et en admettant qu'il n'y a pas accumulation de masse à l'interface. La relation suivante qui explicite la production d'entropie dans ces conditions met en évidence les flux et les forces thermodynamiques à considérer.

$$\frac{d_i S}{dt} = \dot{\Omega}_s = \underbrace{\dot{m} \left(-r \ln \frac{P}{P_s} \right)}_{\substack{\text{Force de potentiel} \\ \text{chimique} \\ \text{Flux de masse}}} + \underbrace{\frac{1}{T} \left(1 - \frac{T}{\hat{T}} \right)}_{\substack{\text{Force} \\ \text{thermique}}} \underbrace{q^+}_{\substack{\text{Flux} \\ \text{de chaleur}}}$$

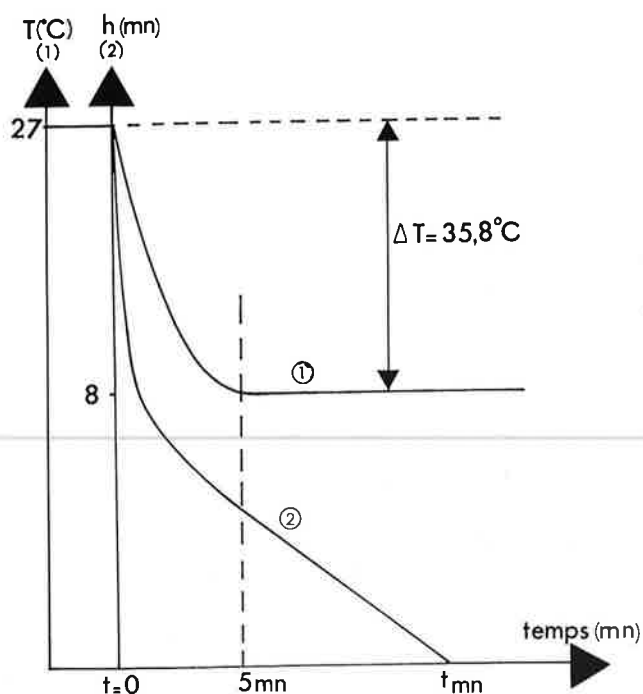


Figure 7. Déplacement de l'interface et évolution de la température de l'éthanol durant l'évaporation provoquée à 27 °C sous 3,5 torrs de vapeur d'éthanol.

l'interface varie avec la pression du gaz imposé. Le tableau I fournit quelques valeurs relatives à l'évaporation de l'éthanol lorsque le thermostat est réglé à 27 °C.

Tableau I.

P (torrs)	49	21	7,9	5,5	3,5	1
ΔT (°C)	0,4	13,2	27,5	32,1	—	45

En conclusion, l'expérience dément toute responsabilité du solide dans l'effet Smith-Topley et engage, pour en connaître la cause, à considérer l'évolution de tels systèmes en prenant en compte le gradient thermique dans la couche gazeuse et le couplage des sources d'irréversibilité à l'interface.

Le tableau II donne la signification des lettres et symboles.

Tableau II.

$\dot{\Omega}_s$	Production d'entropie interfaciale par unité de masse et par unité d'aire.
\dot{m}	Flux de masse ou vitesse d'évaporation. La vitesse expérimentale a été désignée par v .
r	Constante des gaz parfaits relative à l'unité de masse.
P	Pression de vapeur d'eau imposée, P_s tension de vapeur de l'eau à la température \hat{T} .
T	Température imposée, \hat{T} Température à l'interface.
q^+	Flux de chaleur.
\pm	Symboles du milieu gazeux (+) et liquide (—) de part et d'autre de l'interface.
\wedge	Désignation d'une grandeur d'interface.

La production d'entropie apparaît écrite comme une forme bilinéaire des vitesses des processus irréversibles \dot{m} et q^+ (qui sont les flux généralisés) et des forces généralisées.

La fonction $-r \ln \frac{P}{P_s}$ exprime la discontinuité de potentiel chimique à

l'interface et la fonction $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\hat{T}}\right)$ explicite l'irréversibilité qui résulte du gradient thermique dans le gaz au voisinage de l'interface.

Recherche de la fonction traduisant la vitesse d'évaporation en fonction de la pression $\hat{m}(P)$.

De l'expression précédente peuvent être aisément déduites les relations phénoménologiques c'est-à-dire celles qui existent entre les flux et les forces. Dans un premier ordre d'approximation on écrira des relations linéaires,

$$\hat{m} = k \left(-r \ln \frac{P}{P_s} \right) + \frac{C_1}{T} \left(1 - \frac{T}{\hat{T}} \right)$$

$$q^+ = C_2 \left(-r \ln \frac{P}{P_s} \right) - \frac{\Lambda}{T} \left(1 - \frac{T}{\hat{T}} \right)$$

k , C_1 , C_2 et Λ sont des coefficients phénoménologiques. C_1 et C_2 décrivent le couplage entre les deux processus irréversibles que sont le flux de masse et le flux de chaleur.

Maintenant si l'on considère, d'une part que le transfert thermique n'a lieu que par conduction, d'autre part que le coefficient λ de conduction thermique de l'eau vapeur (inconnu dans le domaine des faibles pressions) a une loi de variation du même type que celle de l'azote, de l'hydrogène et de l'argon, on obtient, en combinant les deux expressions précédentes, la relation cherchée entre la vitesse d'évaporation \hat{m} et la pression

$$\hat{m} = -kr \ln \frac{P}{P_s} + \left[\frac{C_1 C_2 r \ln \frac{P}{P_s} - \frac{C_1 \lambda_0 G}{\Lambda} \left(1 - \exp \left(-\frac{P}{\pi_0} \right) \right) \right]$$

Termes traduisant l'intervention du couplage

Le premier terme traduit le déséquilibre de potentiel chimique : c'est l'expression de la vitesse d'évaporation qui fut proposée par Erikson (23). Les termes suivants sont introduits par le couplage des phénomènes irréversibles.

π_0 est un coefficient empirique qui caractérise le comportement thermique du gaz dans un réacteur donné.

Représentation de la fonction $\hat{m}(P)$.

En considérant un cas numérique simple $\pi_0 = 1$ et l'expression $G = -G_0 \ln \frac{P}{P_s}$ pour représenter la variation du gradient thermique

Extension à d'autres réactions endothermiques solide-gaz

La comparaison des figures 5, 6 et 8 montre que la forme des courbes obtenues en étudiant la vitesse d'évaporation d'un liquide et la modification de cette forme en fonction de l'éloignement des contraintes aux conditions d'équilibre, sont retrouvées par la représentation graphique du modèle d'interface.

Examinons maintenant les résultats expérimentaux relatifs aux déshydratations. Ils comprennent ceux que signalent les travaux bibliographiques et ceux que nous avons obtenus en effectuant une étude systématique du phénomène (24) et en utilisant, pour une transformation donnée, des échantillons ayant tous les mêmes caractéristiques (masse, granulométrie, etc...).

Nous allons pouvoir constater que le modèle proposé, bien qu'établi dans le cas d'un simple changement d'état, traduit en fait les caractères cinétiques essentiels de ces réactions qui sont, comme les évaporations, des transformations endothermiques où la phase condensée élimine un gaz. A la lumière de ce modèle, les résultats se regroupent sous quelques rubriques dont chacune annonce la suivante. Ainsi la démarche théorique qui a été faite permet une interprétation d'ensemble des résultats expérimentaux dont on saisit alors l'unité.

Quelle que soit la nature chimique du sel initial, chaque déshydratation présente le même ensemble de caractères.

La loi de pression.

Il n'y a pas comme on l'a cru assez longtemps de déshydratation avec ou sans effet Smith-Topley. Comme le montre la figure 9, la loi de pression relative à une déshydratation n'est pas traduite par une seule courbe mais par un faisceau qui permet de constater l'existence des

au voisinage de l'interface, on est conduit à des courbes de vitesse en fonction de la pression présentant les allures caractéristiques suivantes. Dans le cas où les conditions de transfert sont bonnes, c'est-à-dire lorsque les contraintes sont faiblement éloignées des conditions de l'équilibre initial la courbe $\hat{m}(P)$ est monotone (Courbe A, figure 8).

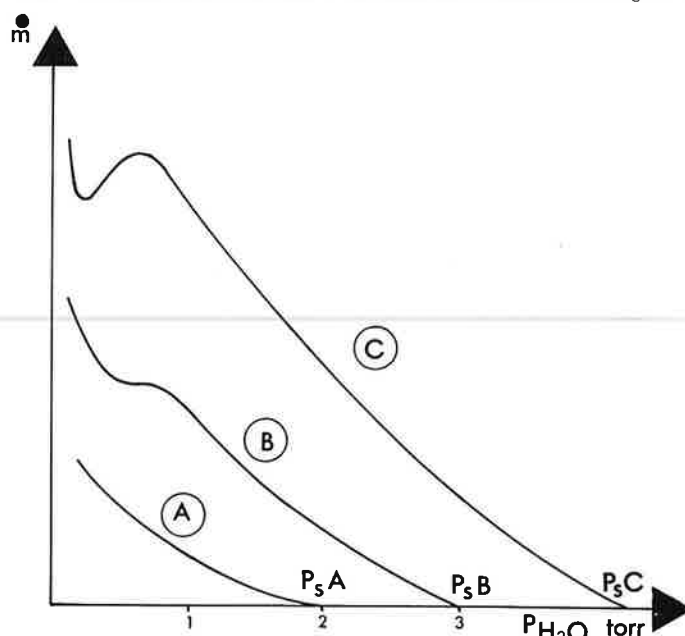


Figure 8. Courbes représentatives de la fonction $\hat{m}(P)$ pour des contraintes diversement éloignées des conditions d'équilibre.

Lorsque les conditions de transfert deviennent moins bonnes, c'est-à-dire lorsque le couplage des phénomènes irréversibles prend de plus en plus d'importance on obtient successivement :

- une courbe présentant un point d'inflexion (courbe B, figure 8).
- une courbe caractérisée par deux extremums qui seront de plus en plus écartés au fur et à mesure que l'intervention du couplage grandit (courbe C, figure 8).

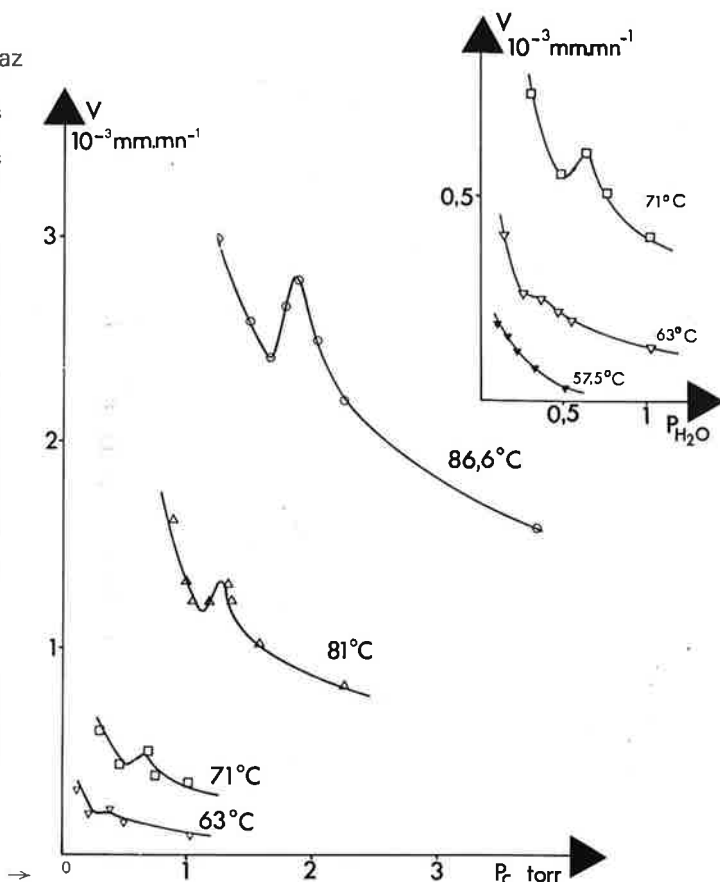


Figure 9. Faisceau de courbes $v(P)_T$ relatives à la déshydratation du sulfate de lithium $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

trois formes prévues. Les courbes monotones sont obtenues pour les valeurs les plus basses de la contrainte température, puis lorsque la mise hors d'équilibre du système est provoquée à des températures plus élevées (ce qui permet un éloignement suffisant des conditions de stabilité) on obtient successivement une courbe présentant un point d'inflexion puis des courbes caractérisées par deux extremums qui s'écartent d'autant plus que la contrainte température est plus élevée. L'étude d'une dizaine de déshydratations (17, 18) conduit à l'obtention de faisceaux de courbes présentant tous les caractéristiques qui viennent d'être énoncées.

Le domaine de ralentissement.

Si l'on relève, pour une transformation donnée, les valeurs des contraintes qui correspondent aux extremums des courbes $v(P)_T$ du faisceau (figure 10a) et que l'on reporte ces points sur le diagramme pression-température, on constate qu'il apparaît, comme le montre la figure 10b, deux courbes qui délimitent un domaine cohérent que nous appelons domaine de ralentissement.

L'implantation du domaine de ralentissement dans l'espace des contraintes est caractéristique d'une transformation donnée. L'étude de plusieurs déshydratations montre que la position et l'aire de ce domaine dépendent de la quantité de chaleur mise en jeu par mole

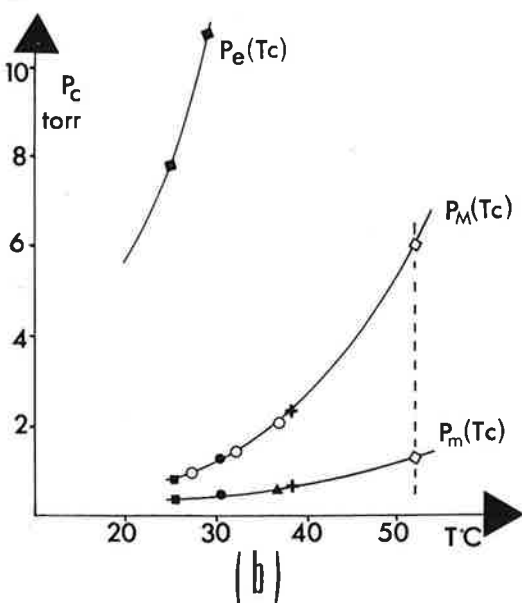
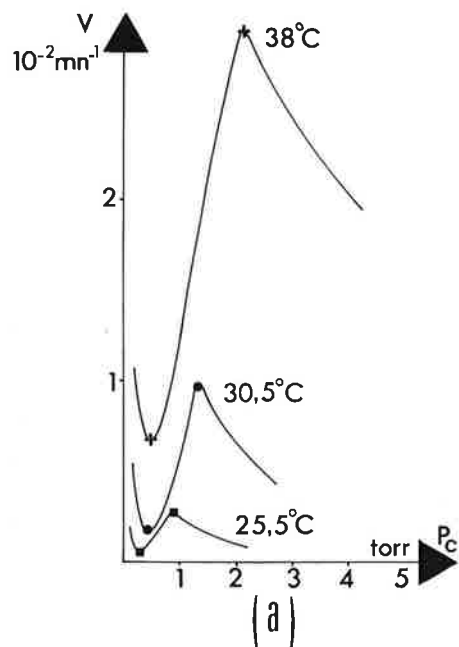


Figure 10. Déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté.
a) Courbes $v(P)_T$.
b) Domaine de ralentissement. P_e tension de vapeur à l'équilibre.

de sel décomposée. Lorsque cette quantité augmente le domaine s'élargit et se rapproche de la zone de stabilité.

C'est cette traduction graphique qui va nous servir à faire ressortir la cohérence des résultats tirés de l'étude cinétique d'une déshydratation. En effet si les courbes enveloppes de la figure 10b sont vues comme le lieu des points dont les contraintes correspondent au minimum et au maximum des courbes $v(P)_T$, elles doivent nécessairement être

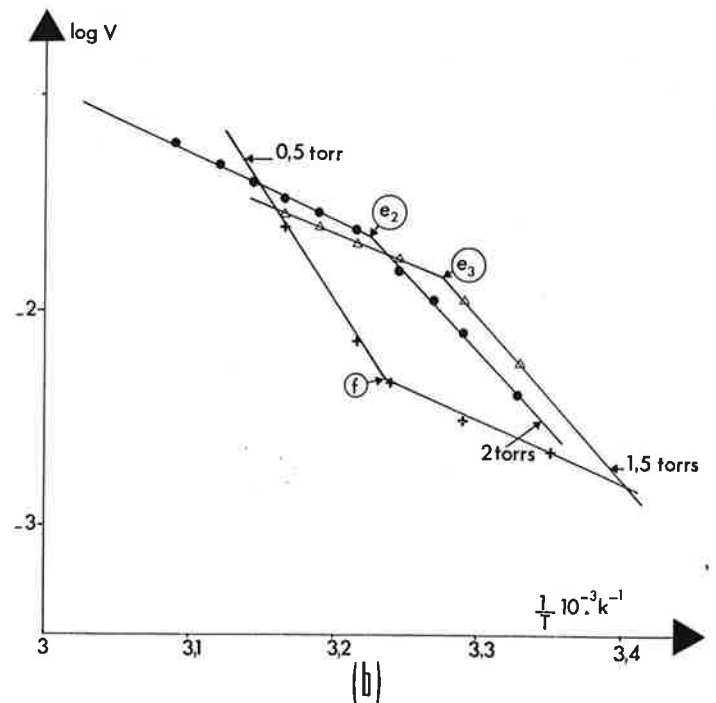
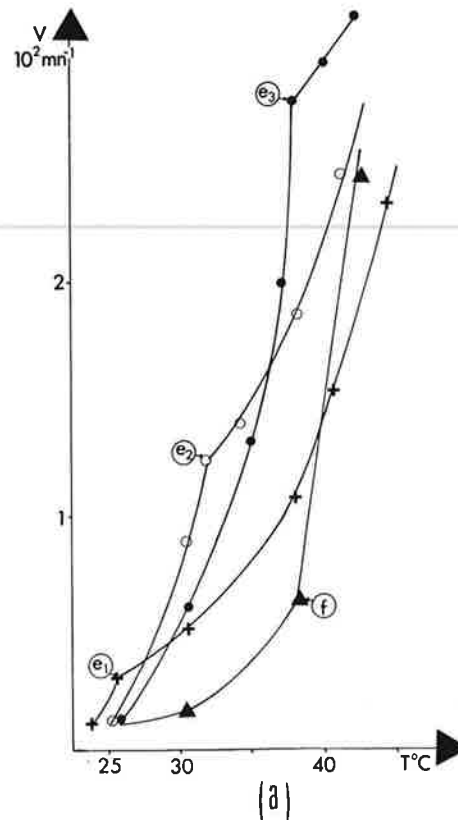


Figure 11. Loi de température relative à la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté.

a) Courbes $v(T)_P$.
b) Courbes $\log v\left(\frac{1}{T}\right)_P$.

aussi le lieu des points dont les contraintes correspondent à des points singuliers présentés par les courbes $v(T)_P$ dont le faisceau traduit la loi de température.

Loi de température.

Une courbe tracée pour une même contrainte pression et différentes températures montre en effet la présence des accidents prévus. La figure 11a illustre ce fait. De plus les valeurs des contraintes correspondant aux points singuliers des courbes $v(T)_P$ se situent effectivement, pour une déshydratation donnée, sur les courbes enveloppes du domaine de ralentissement qui caractérise cette transformation. Notons enfin qu'une courbe $v(T)_P$, traduite dans le diagramme d'Arrhénius (figure 11b) révèle l'existence de plusieurs valeurs de l'énergie d'activation apparente pour une même transformation, réalisée à la même pression.

On s'étonne fréquemment de la dispersion des valeurs expérimentales de l'énergie d'activation fournies par les travaux bibliographiques pour une décomposition thermique donnée. D'après ce qui vient d'être dit il faut considérer que le gradient thermique et le couplage des flux à l'interface en sont une des causes.

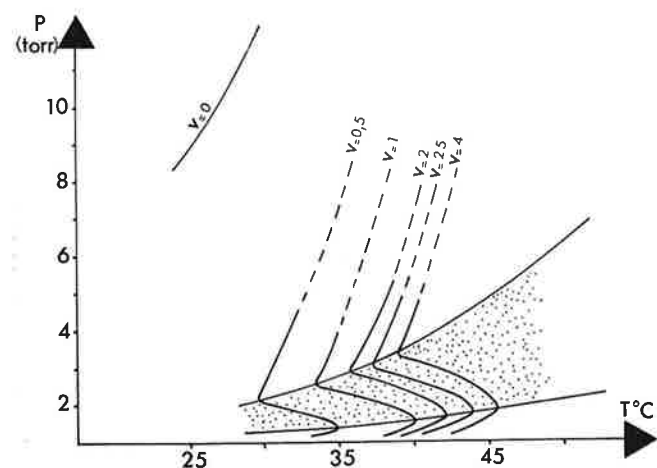


Figure 12. Diagramme du mouvement. Courbes isocinétiques.

Bibliographie

- (1) P. Glansdorff et I. Prigogine, Structure, Stabilité et fluctuations, Masson, 1971.
- (2) A. Pacault, P. de Kepper, P. Hanusse et A. Rossi, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1975, 281 C, 215.
- (3) A. Pacault, 4^e Conf. Int. Therm. Chim., Montpellier, 1935.
- (4) F. Fer, Thermodynamique macroscopique, Tomes 1 et 2, Gordon et Breach, 1971.
- (5) R. C. Eckardt et T. B. Flanagan, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, 60, 1289.
- (6) S. Bretsznajder et E. Cibor, *Bull. Acad. Pol. Sci. Sé. Sci. Chim.*, 1965, 13, 765 et 1966, 14, 59.
- (7) P. Barret, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1967, 266C, 856.
- (8) M. L. Smith et B. Topley, *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A 134, 224.
- (9) B. Topley et M. L. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 321.
- (10) M. Volmer et G. Seydell, *Z. Phys. Chem.*, 1937, 179, 153.
- (11) T. B. Flanagan et K. Im, *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 926.
- (12) G. B. Frost et R. A. Campbell, *Can. J. Chem.*, 1953, 31, 107.
- (13) R. C. Wheeler et G. B. Frost, *Can. J. Chem.*, 1955, 33, 546.

Diagramme du mouvement.

Nous venons de constater la cohérence des résultats fournis par l'étude cinétique d'une déshydratation. Cette unité ressort également de la possibilité que l'on a de rassembler les informations phénoménologiques essentielles sur un diagramme que nous appellerons diagramme du mouvement (figure 12).

Il est constitué par un faisceau de courbes dont chacune est tracée en joignant les points correspondant aux contraintes pour lesquelles la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ de la transformation a une valeur donnée. La forme particu-

lière de chacune de ces courbes équivitesse fait ressortir le tracé du domaine de ralentissement, défini précédemment à partir des points singuliers des courbes $v(P)_T$ et $v(T)_P$.

Notons que la courbe d'équilibre n'est qu'une courbe particulière de ce faisceau pour laquelle la vitesse est nulle.

Conclusion.

Notre obstination à vouloir comprendre pourquoi certaines courbes représentatives de la vitesse d'une déshydratation, en fonction de la pression, présentent deux extremums, nous a amenés à prendre conscience du rôle important dans l'évolution des *réponses* d'un système mis hors d'équilibre par application de *contraintes*.

Cette démarche qui a conduit à proposer un modèle, plus proche semble-t-il de la vérité que les précédents, permet une vue plus unifiée de la loi du mouvement pour le type de réactions considérées. Il fait en effet entrer dans un ensemble cohérent, en réduisant le nombre des interprétations, divers aspects des évolutions interfaciales endothermiques. L'effet Smith-Topley, considéré comme un artefact dans le cadre des modèles classiques de cinétique hétérogène, apparaît maintenant comme un phénomène naturel dû au couplage des flux et des forces qu'entraîne inévitablement toute mise hors d'équilibre du système.

Il est évident toutefois que cette recherche n'est qu'un coup d'envoi. Seul un secteur très réduit de la cinétique hétérogène a été exploré et de nombreux types de transformations sont à revoir sous cet éclairage. D'autre part le modèle proposé n'a pris en compte que deux sources d'irréversibilité à l'interface; un modèle plus élaboré doit nécessairement être envisagé.

Nous avons grand plaisir à remercier Monsieur Prud'homme, Chargé de Recherches au Centre d'Aérothermique de Meudon, qui a bien voulu diriger l'établissement du modèle thermodynamique.

- (13) T. B. Flanagan, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 114.
- (14) D. Dollimore, T. E. Jones et P. Spooner, *J. Chem. Soc.*, 1970, A 2809.
- (15) G. Thomas et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 1972, 69, 1155.
- (16) R. de Hartoulari et L. C. Dufour, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 1754.
- (17) M. Lallemand, Thèse Dijon, 1974.
- (18) G. Bertrand, Thèse Dijon, 1976.
- (19) J. P. Hirth et G. M. Pound, *Prog. Materials Sci.*, 1963, p. 11.
- (20) G. A. Somorjai et J. E. Lester, *Prog. Sol. State Chim.*, 1967, 4, 1.
- (21) K. Hickman, *Proc. Int. Symp. Water Desalination*, 1st, Washington D.C., 1967, 1, 180.
- (22) M. Barrère et R. Prud'homme, Équations fondamentales de l'aérothermochimie, Masson, Paris, 1973.
- (23) T. A. Erikson, *Humidity Moisture, Papers Intern. Symp. Washington*, 1963, 3, 351.
- (24) G. Bertrand, M. Lallemand et G. Watelle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, 36, 1303.