Étude théorique des équilibres chimiques

Autor(en): **Fliszár, Sándor**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739057

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

TROISIÈME COMMUNICATION

Sándor Fliszár. — *Etude théorique des équilibres chimiques.*

Lors d'un précédent travail [1] nous avons trouvé les équations suivantes qui décrivent l'état d'équilibre (à température constante) des systèmes $A + B \rightleftarrows AB$ et $A + B \rightleftarrows C + D$:

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K_G \Psi_{(z)} \; ; \; ^{2} \qquad \frac{[A][B]}{[C][D]} = K_G \frac{\Psi_{(z_1)}}{\Psi_{(z_2)}}$$

(4,15) (4,16)

Nous désirons décrire quelques propriétés des fonctions $\Psi_{(z)}$ et z qui seront utiles en vue de l'application pratique des équations proposées.

1. *La fonction* $\Psi_{(z)}$.

$\Psi_{(z)}$ a été définie comme suit:

$$\Psi_{(z)} = \frac{3 \sum_{n=0}^{\infty} (-2z)^n \frac{n+2}{(n+3)!}}{2 \sum_{n=0}^{\infty} (-2z)^n \frac{1}{(n+2)!}} \qquad (4, 14)$$

On trouve immédiatement que:

$$\lim_{z \to 0} \Psi_{(z)} = 1 \qquad (5, 1) .$$

[1] S. Fliszár, *Arch. des Sciences*, Genève, 1958, vol. 11, fasc. 4, p. 457; *ibid.*, p. 483.

[2] Dans le travail mentionné [1] on avait posé $\Phi_{0_A} = \frac{1}{dt} \frac{[A]}{6} dV$ sans préciser la nature de la vitesse v des particules. En se référant à leur vitesse moyenne $\bar{c}$ on trouve $\Phi_0 = n_\square \bar{c} \pi R^2$, $n_\square$ étant le nombre de particules, par unité de volume, de l'espèce dont on considère Φ_0. La constante d'équilibre (4,12) devient ainsi $K_G = \frac{4m}{3\bar{c}km_1}$ (4,12 *bis*). Un mémoire ultérieur traitera en détail cette question.

Il convient de transformer l'équation 4, 14 pour permettre un calcul aisé des valeurs numériques de $\Psi_{(z)}$. On obtient successivement, à partir de l'équation 4, 14:

$$\Psi_{(z)} = \frac{3}{2} \frac{\sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^{n-3} \frac{n-1}{n!}}{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=0}^{\infty} (-2z)^{n+2} \frac{1}{(n+2)!}} =$$

$$= \frac{3}{2} \frac{\sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^{n-3} \cdot \frac{1}{(n-1)!} - \sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^{n-3} \cdot \frac{1}{n!}}{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=2}^{\infty} (-2z)^{n} \cdot \frac{1}{n!}} =$$

$$= \frac{3}{2} \frac{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=2}^{\infty} (-2z)^{n} \frac{1}{n!} - \frac{1}{(-2z)^3} \sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^{n} \cdot \frac{1}{n!}}{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=2}^{\infty} (-2z)^{n} \cdot \frac{1}{n!}} =$$

$$= \frac{3}{2} \left(1 + \frac{1}{2z} \cdot \frac{e^{-2z} - 1 + 2z - \frac{1}{2!} (-2z)^2}{e^{-2z} - 1 + 2z} \right).$$

Il résulte finalement:

$$\boxed{\Psi_{(z)} = \frac{3}{2} \left(\frac{2z+1}{2z} - \frac{z}{e^{-2z} - 1 + 2z} \right).} \qquad (5, 2)$$

Il est facile de voir que

$$\lim_{z \to \infty} \Psi_{(z)} = \frac{3}{4}. \qquad (5, 3)$$

A l'aide de l'équation 5, 2 nous pouvons facilement construire le graphique $\Psi = \Psi_{(z)}$ qui permet de trouver rapidement et avec la précision désirée les valeurs de Ψ correspondant aux valeurs de z déterminées par le calcul.

2. *La fonction z.*

D'après l'équation 4, 13 z est défini par $z = k\,\Gamma\,R$, R étant le rayon d'un système élémentaire et (équation 4, 7)

$$\Gamma = [B] + a_1[A] + a_3[AB] + a_4[C] + \ldots\ldots .$$

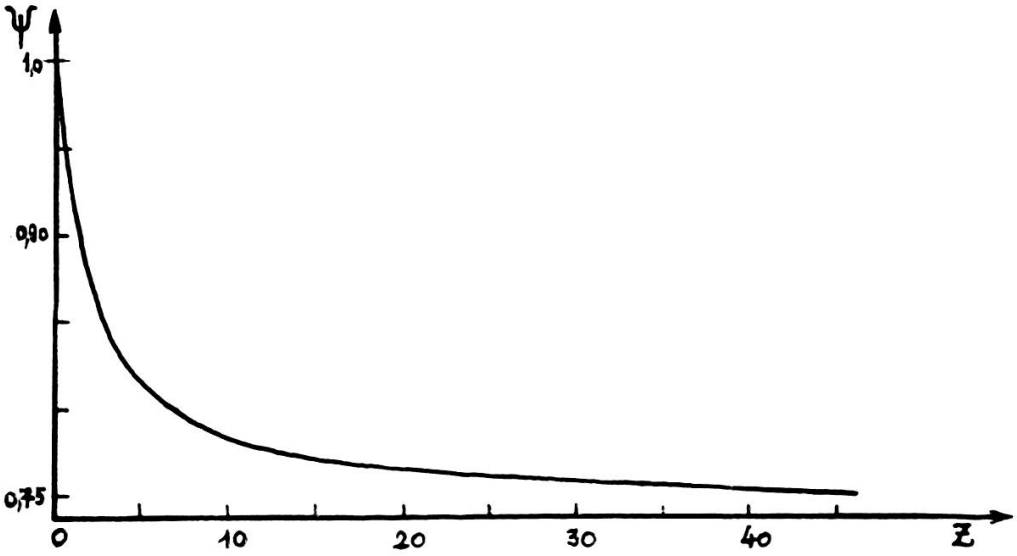

Fig. 1.

En outre, il découle de l'équation 1, 2:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3\,a}{4\,\pi\,[AB]}} .$$

Il en résulte pour z:

$$z = \sqrt[3]{\frac{3\,a}{4\,\pi}}\; k\,\frac{[B] + a_1[A] + a_3[AB] + a_4[C] + \ldots}{[AB]^{1/3}} \qquad (5,\ 4)$$

a) Considérons une réaction du type $A + B \rightleftarrows AB$ en présence d'un (ou plusieurs) corps C n'intervenant pas (du moins directement) dans la réaction. Il est alors:

$$\lim_{[AB]\to 0} z = \infty$$

donc:

$$\lim_{[AB]\to 0} \Psi = \frac{3}{4} .$$

Pour des valeurs croissantes de [AB], z décroîtra et, par conséquent, Ψ croîtra. Pour $\frac{dz}{d[AB]} = 0$ il y aura un extremum de z, donc de Ψ, qui ne peut être qu'un minimum, après quoi z croîtra avec [AB] croissant. Il conviendra toutefois d'analyser de cas en cas les conditions d'existence de cet extremum. En général nous pouvons prévoir que dans le cas étudié, $K_c = K_G \Psi$ se présente comme suit en fonction de [AB].

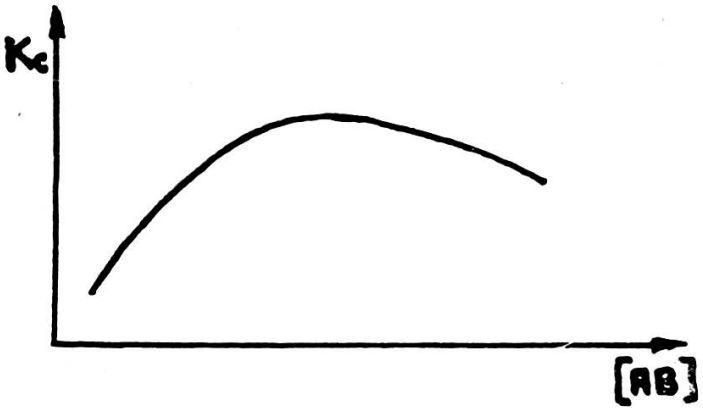

Fig. 2.

b) Si seuls les composés A, B et AB se trouvent présents, avec un excès de A (ou de B) tel que [A] (ou [B]) > 0 quand $[AB] \to 0$, on aura également $\lim_{[AB] \to 0} z = \infty$ et une courbe $K_G \Psi = K_c([AB])$ semblable à celle de la figure 2.

c) Si $[A] = [B]$ il est pour $[AB] \to 0$ (en l'absence d'autres composants):

$$\lim_{[AB] \to 0} z = 0 \qquad \text{et} \qquad \lim_{[AB] \to 0} \Psi = 1 \, .$$

Pour reconnaître ces valeurs limites on n'a qu'à remplacer les valeurs pour [A] (et [B]) fournies par l'équation 4, 15 dans l'équation 5, 4 qui devient ainsi:

$$z = \sqrt[3]{\frac{3\,a}{4\,\pi}}\, k \, \frac{(a_1 + 1)\sqrt{K_G\,\Psi}\,[AB]^{\frac{1}{2}} + a_3\,[AB]}{[AB]^{1/3}}$$

Pour [AB] croissant on aura $z > 0$, c'est-à-dire croissant, donc Ψ décroissant et tendant asymptotiquement vers $\frac{3}{4}$.

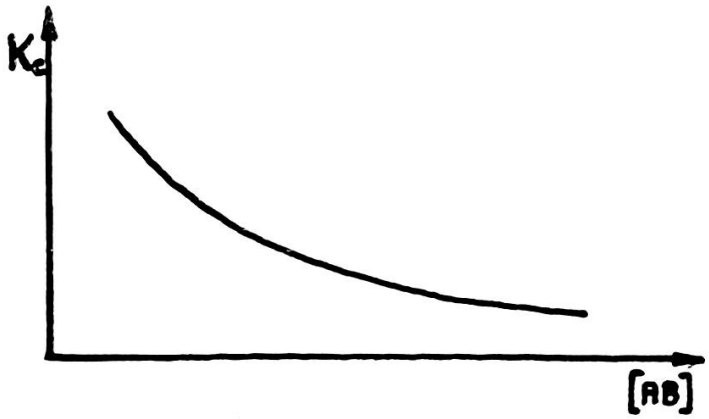

Fig. 3.

* * *

On pourrait encore étendre la discussion de Ψ et de z à beaucoup d'aspects particuliers. Nous nous limiterons toutefois à ces quelques considérations générales en nous proposant de revenir plus tard sur l'interprétation physique de z.

Résumé. — La fonction $\Psi_{(z)}$ a été transformée en une forme équivalente qui permet le calcul aisé de ses valeurs numériques. Une brève discussion de z a permis de prévoir deux types de courbes $K_c = K_c([AB])$.

Université de Genève.
Ecole de Chimie.