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: **09.08.2024**

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

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 $A + B \rightleftarrows C + D$:

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K_G \, \Psi'_{(z)} \; ; \qquad \frac{[A][B]}{[C][D]} = K_G \, \frac{\Psi'_{(z_1)}}{\Psi'_{(z_2)}}$$

(4,15) [2] (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 c 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:

$$\boxed{\Psi'_{(z)} = \frac{3}{2} \left(\frac{2z+1}{2z} - \frac{z}{e^{-2z} - 1 + 2z} \right) \cdot} \qquad (5,\ 2)$$

Il est facile de voir que

$$\lim_{z \to \infty} \Psi'_{(z)} = \frac{3}{4} \cdot \qquad (5,\ 3)$$

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)

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

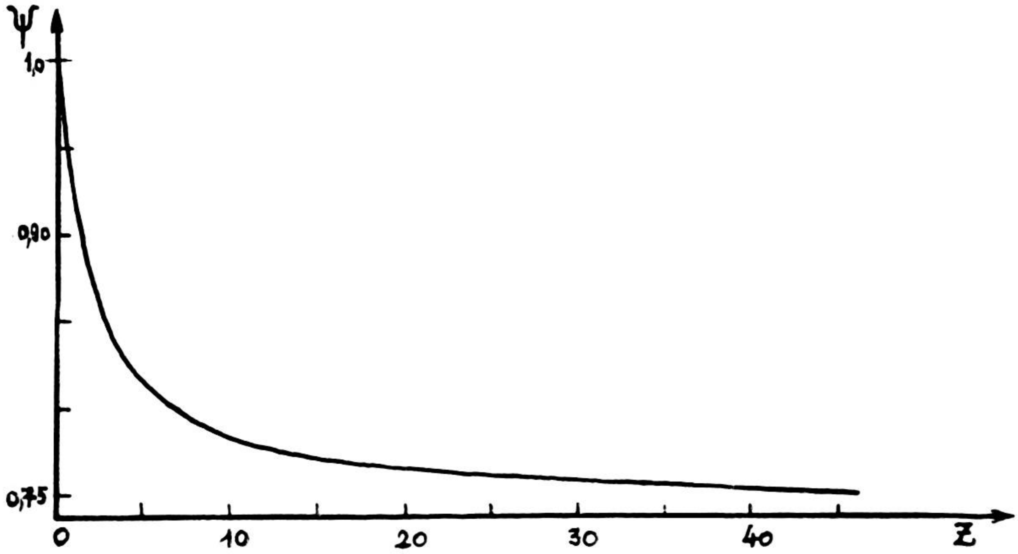

Fig. 1.

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 $[AB]$.

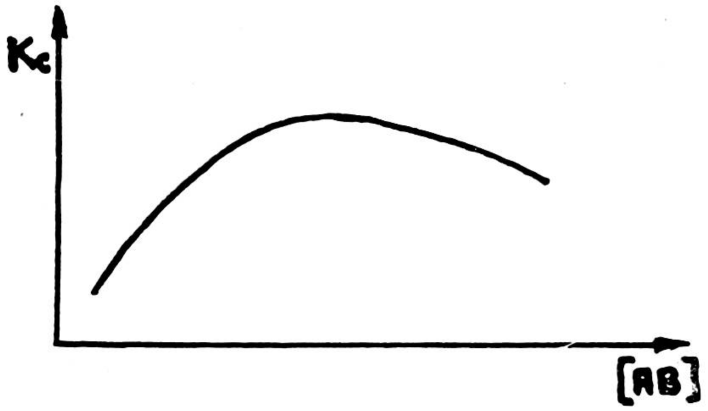

Fig. 2.

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 $\frac{3}{4}$.

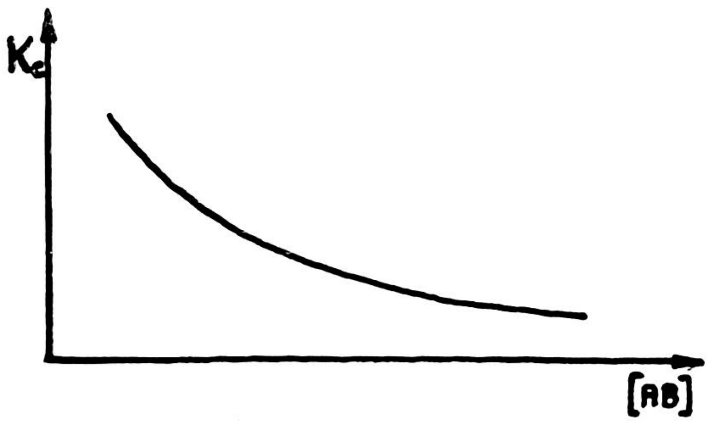

Fig. 3.

* * *

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.