

# Étude théorique des équilibres chimiques IV

Autor(en): **Fliszár, Sándor**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739073>

## **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.

mesure possible de doses élevées, un document permanent, un prix moindre que les chambres d'ionisation ou dosimètres de poche. Ils sont de plus robustes et résistent aux chocs.

*Institut du Radium, Genève.*

## b) Autres communications

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

### I. Conservation de l'homogénéité d'un système à l'équilibre.

Considérons un système homogène  $\mathcal{S}$  selon Gibbs<sup>1</sup>; par homogène, Gibbs entend que le système considéré est uniforme dans toute son étendue, aussi bien du point de vue de sa composition chimique que de son état physique.

En appelant  $DU$ ,  $DS$ ,  $DV$ ,  $DM$ , etc. respectivement l'énergie, l'entropie, le volume, la masse, etc. de chaque parcelle infiniment petite, il est:

$$dDU = TdDS - pdDV + \mu_1 dDM_1 + \dots + \mu_n dDM_n. \quad (G1)$$

Par une intégration étendue à toutes les parties de la masse, il résulte:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dM_1 + \mu_2 dM_2 + \dots + \mu_n dM_n. \quad (G2)$$

Pour la validité de cette dernière équation, il n'est pas nécessaire que les changements de nature et d'état de la masse à laquelle se rapporte l'équation soient de nature à ne pas altérer son homogénéité, pourvu qu'en tous les points de la masse, ces changements soient infiniment petits. Si cette dernière condition est remplie, une équation semblable à l'équation G2 est certainement exacte pour chaque parcelle infiniment petite de la masse initialement homogène: cette équation est précisément l'équation G1.

<sup>1</sup> J. WILLARD-GIBBS, *Equilibre des systèmes chimiques*, trad. H. Le Chatelier. Ed. G. Carré & C. Naud, Paris (1899).

Soit maintenant  $\mathcal{S}$  divisé en différentes parties, chacune d'elles étant homogène. En distinguant par des accents les lettres se rapportant à chacune des parties du système  $\mathcal{S}$ , il est pour l'équilibre (Gibbs), en ce qui concerne les masses :

$$\left. \begin{array}{l} dM'_1 + dM''_1 + \dots = 0 \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ dM'_n + dM''_n + \dots = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{G3})$$

Ces équations expriment que dans le système total ( $\mathcal{S}$ ), il ne se produit pas de variation de la quantité totale de chacune des substances présentes. Il convient toutefois de remarquer que ces équations ne sont pas censées exprimer les phénomènes se déroulant en  $\mathcal{S}$  pendant un temps nul; elles concernent, bien au contraire, les phénomènes se déroulant pendant une certaine durée d'observation. A ce point de vue les équations G3 expriment donc une moyenne pour l'état de  $\mathcal{S}$  prise sur le temps.

On peut en effet concevoir à cette échelle l'existence d'une perturbation qui se propage en  $\mathcal{S}$ . Si  $\mathcal{S}$  est bien un système tel que nous puissions le déclarer à l'équilibre d'après les définitions classiques en chimie, il est évident que ces perturbations seront très petites par rapport à l'ensemble des phénomènes et, en plus, n'iront pas toujours dans le même sens, car elles ne déplaceront pas, dans le temps, l'état d'équilibre  $\mathcal{E}$  observé pour  $\mathcal{S}$ . Vu l'ordre de grandeur de ces perturbations qui les rend insignifiantes au sein d'un grand système  $\mathcal{S}$  à l'équilibre  $\mathcal{E}$ , et étant donné que ces perturbations finissent par se compenser, celles-ci deviennent en définitive, à l'échelle de  $\mathcal{S}$ , inobservables même pendant l'examen le plus rapide que nous puissions réaliser et ne figurent ainsi pas dans les équations G3.

Plus haut, on a vu que les équations G3 se rapportent au système total  $\mathcal{S}$ . En postulant maintenant la conservation de l'homogénéité de  $\mathcal{S}$ , on demande que dans une quelconque parcelle de volume  $V$  il ne se produise pas de variation de la quantité totale de chacune des substances présentes. Alors — pour que  $\mathcal{S}$  soit en équilibre — il faut que l'équation d'état pour cette parcelle soit vérifiée pour chacune de toutes les autres parcelles de  $\mathcal{S}$  de volume  $V$ . Si, pour le grand système  $\mathcal{S}$ , on pouvait à la rigueur omettre de dire que son état d'équi-

libre  $\mathcal{S}$  représente une moyenne prise sur le temps, il convient, par contre, de bien préciser que ceci est le cas pour l'équilibre  $\mathcal{E}_v$  d'un petit système de volume  $V$ .

Les équations G3 ne comprennent pas de restriction quant à la grandeur du système auquel elles se réfèrent. On peut donc considérer les équations G3 comme n'étant pas étendues au système  $\mathcal{S}$  entier, mais à une partie de celui-ci, de volume  $V$ . Si l'on suppose  $V$  assez petit, on n'a qu'à exprimer les équations G3 en adoptant les notations employées dans l'équation G1, qui se réfèrent à des parties de système infiniment petites; on en viendrait ainsi à considérer  $V$  comme un ensemble de parties infiniment petites (de volume  $DV$ ).

Les équations G3 ainsi comprises représentent notre condition de conservation d'homogénéité<sup>2</sup>, avec toutefois la différence que nous ne nous bornons pas seulement à dire que la composition moyenne d'un tel petit système ne varie pas dans le temps, mais que la somme des échanges de ce système avec les systèmes qui l'environnent est nulle. Cette dernière condition est tout aussi bien remplie si l'on considère le petit système de volume  $V$  comme étant muni d'une enveloppe rigide (système limité) — cette enveloppe ayant comme unique propriété celle d'empêcher les échanges de molécules entre  $V$  et son entourage (sans aucune autre influence sur  $V$  et son contenu) en réfléchissant les molécules qui pourraient sortir de  $V$  — que si l'on considère  $V$  dépourvu d'une telle enveloppe en admettant que chaque molécule quittant  $V$  est remplacée par une molécule identique provenant de l'entourage de  $V$  (système réel). Comme nous le verrons plus bas, le calcul montre une différence essentielle entre ces deux types de systèmes, limité et réel; dans l'expression d'une loi générale d'équilibre, nous retenons précisément cette dernière alternative, qui n'impose pas de restrictions quant au libre déplacement des molécules à l'intérieur de  $\mathcal{S}$ .

Notons encore que notre condition de conservation d'homogénéité ne concerne pas cette conservation point par point du système, mais se réfère à des parties de  $\mathcal{S}$  finies, de volume  $V$ ;

<sup>2</sup> Exprimée dans le travail précédent<sup>3</sup> par les équations 1, 1 et 4, 6bis.

on demande donc seulement que la composition (moyenne prise sur le temps) de chacune de ces parties ne varie pas dans le temps, mais on admet qu'à l'intérieur de  $V$  les molécules peuvent se trouver en tout instant en n'importe quel point, chaque point étant également probable; en plus chaque particule est libre de se déplacer dans n'importe quelle direction, chaque direction étant également probable.

## II. *Systèmes s limités.*

Considérons un élément de surface  $dS$  d'un système  $s$  supposé sphérique. Le nombre de molécules contenues dans un cylindre de longueur  $\bar{c} \Delta t$  —  $\bar{c}$  étant la vitesse moyenne des molécules — est (fig. 1):

$$n_{\square} \bar{c} \Delta t dS \cos \theta ,$$

où  $n_{\square}$  est le nombre de molécules, par unité de volume, de l'espèce dont on veut déterminer le flux  $\Phi_0$ <sup>3</sup> et, par la suite,  $\Phi_R^*$ .

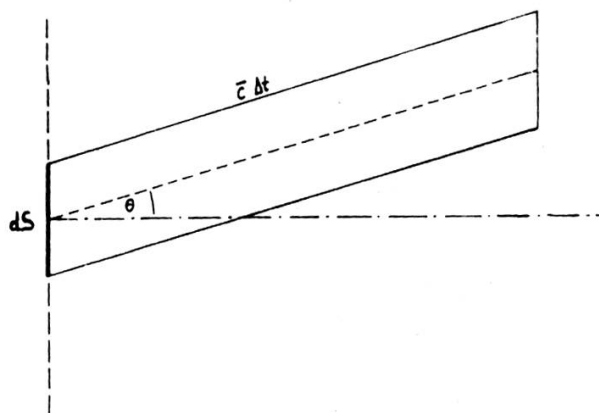


Fig. 1.

En rapportant les vitesses des molécules à un système de coordonnées polaires (fig. 2) dont l'origine est la partie  $dS$  de la paroi de  $s$ , on trouve <sup>4</sup> que le nombre de molécules se dépla-

<sup>3</sup> S. FLISZÁR, *Arch. Sci.*, 11, 457 (1958) et *ibid.*, 483.

<sup>4</sup> Voir: W. J. MOORE, *Chimie physique* (Trad. H. Aberdam), Ed. Dunod, Paris (1957), p. 208-210; LANDAU & LIFSHITZ, *Statistical Physics*, Oxford University Press (1938), p. 60-61.

çant dans la direction  $(\theta, \varphi)$  frappant l'élément de surface  $dS$  dans l'unité de temps est égal à :

$$\frac{n_0 \bar{c}}{4\pi} dS \cos \theta d\Omega . \quad (6, 1)$$

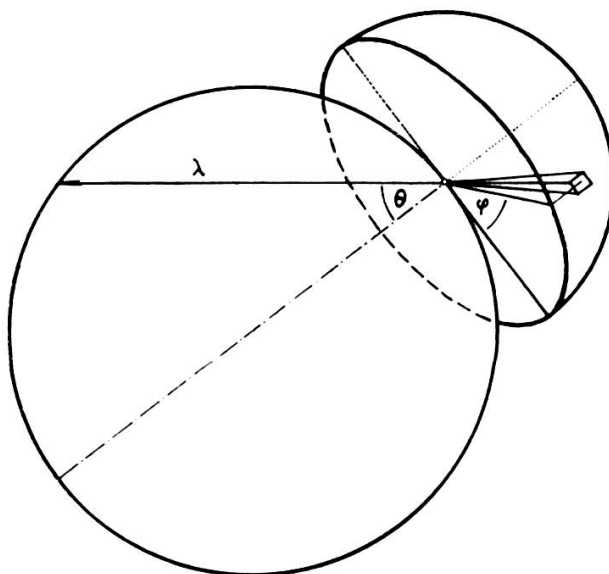


Fig. 2.

En intégrant cette expression pour trouver le nombre total de molécules qui heurtent  $dS$  suivant toutes les directions de l'hémisphère, par unité de temps, on trouve :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{n_0 \bar{c}}{4\pi} dS \cos \theta \sin \theta d\varphi d\theta ,$$

et, pour toute la surface de  $s^5$  :

$$\Phi_0 = n_0 \bar{c} \pi R^2 . \quad (6, 2)$$

Calculons maintenant  $\Phi_L^*$ <sup>3</sup>, ce qui permet d'obtenir  $\Phi_R^* = \Phi_0 - \Phi_L^*$ . L'équation 6,1 donne la contribution de l'élément de surface  $dS$  au flux pénétrant dans  $s$  sous un angle déterminé  $(\theta, \varphi)$ . Il est donc, par unité de surface et par unité de temps :

<sup>5</sup> S. GLASSTONE, *Textbook of physical chemistry*, 2<sup>e</sup> éd (1948), p. 278.

$$\frac{n_{\square} \bar{c}}{4\pi} \cos \theta \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, ,$$

ce qui représente le flux, par surface de  $s$  unitaire, et qui pénètre suivant un angle déterminé. Les molécules de cet ensemble parcourront, tant qu'elles ne subissent pas de collision <sup>6</sup>, le chemin  $\lambda$ , ainsi qu'il résulte de la figure 2. D'après l'hypothèse citée précédemment <sup>3</sup>, la fraction de ces molécules qui quittera  $s$  sans avoir subi de collision est :

$$\frac{n_{\square} \bar{c}}{4\pi} e^{-k\Gamma\lambda} \cos \theta \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, . \quad (6, 3)$$

Cette grandeur représente la contribution au  $\Phi_L^*$  total des molécules possédant une direction déterminée suivant  $\lambda$  (suivant  $\theta, \varphi$ ), pour un élément de surface unitaire.

La contribution d'une surface unitaire au  $\Phi_L^*$  total pour tous les angles d'incidence possibles est donc :

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{n_{\square} \bar{c}}{4\pi} e^{-2k\Gamma R \cos \theta} \cos \theta \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, . \quad (6, 4)$$

Il résulte ainsi pour  $\Phi_L^*$ , en tenant compte de toute la surface de  $s$  :

$$\Phi_L^* = 4\pi R^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{n_{\square} \bar{c}}{4\pi} e^{-k\Gamma R \cos \theta} \cos \theta \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, .$$

En résolvant cette intégrale on obtient, à l'aide des équations 6, 2 et  $\Phi_0 = \Phi_R^* + \Phi_L^*$  :

$$\Phi_R^* = 2n_{\square} \bar{c} \pi k \Gamma R^3 \cdot 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-2k\Gamma R)^n \frac{n+2}{(n+3)!} \quad (6, 5) \, .$$

\* \* \*

Introduisons maintenant cette dernière valeur dans l'équation 4, 6bis — qui est une forme de l'équation 1, 1<sup>3</sup> — expri-

<sup>6</sup> Les molécules qui subissent une collision sont déduites de cet ensemble.

mant la conservation de l'homogénéité de  $\mathcal{S}$ , ainsi que les équations 4, 9 et  $E_0 = \frac{1}{m_1} V[AB]$ , il résulte finalement pour l'équilibre de  $s$  ( $n_{\square} = [A]$ ):

$$\boxed{\frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{m}{m_1 \bar{c} k}} \quad (6, 6)^8 .$$

Cette dernière équation est du même type que la loi d'action des masses de Guldberg et Waage. Notons encore que  $\bar{c}$  représente la vitesse moyenne des molécules de l'espèce dont on considère  $\Phi_0$ ; l'équation est néanmoins symétrique, étant donné que  $k$  doit certainement contenir un facteur correctif se rapportant aux vitesses relatives des molécules. Les autres facteurs intervenant dans  $k$  (section efficace de collision) étant égaux dans l'un et l'autre cas, il est indifférent de se référer dans le calcul de cette équation à  $\Phi_{0A}$  plutôt qu'à  $\Phi_{0B}$ , le produit  $\bar{c}k$  restant le même dans les deux cas.

On pourrait être surpris du fait, qu'après avoir jusqu'ici trouvé pour l'équilibre d'un système tel que nous l'étudions ici des équations différentes de celle de Guldberg et Waage, on retrouve maintenant avec l'équation 6,6 une équation du type « classique », c'est-à-dire  $[A][B]:[AB] = \text{constante}$  (isotherme). Plus bas nous allons étudier quelle est la condition physique qui nous fournit ce résultat au lieu de notre équation 4, 15 précédemment calculée <sup>3</sup>.

\* \* \*

Pour montrer que l'équation 6,6 représente l'état d'équilibre d'un système  $s$  limité, il suffit de considérer comme étant des molécules pénétrant en  $s$  ( $\Phi_0$ ) les molécules qui, en provenant de l'intérieur de  $s$ , heurtent la paroi et reviennent de celle-ci vers l'intérieur de  $s$ . On suppose en outre que la paroi n'a aucun autre effet que celui de réfléchir les molécules, que les chocs sont élastiques et, qu'en moyenne, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence. En appliquant le calcul que nous venons de décrire à ce modèle qui, bien entendu, est une pure création de l'esprit, on trouve donc une équation du type



« classique » (éq. 6, 6) qui représente l'équilibre (compris comme résultant d'une moyenne prise sur le temps) d'un système  $s$  limité.

Reprenons les considérations faites au début de ce paragraphe et observons la figure 1. On voit que le nombre de molécules arrivant en  $dS$  dans l'unité de temps n'est pas le même suivant les différentes directions possibles (éq. 6, 1). On viendrait ainsi à dire que les molécules qui constituent  $\Phi_0$ , au moment de pénétrer en  $s$ , n'ont pas une probabilité égale de se déplacer dans n'importe quelle direction, le maximum de probabilité étant donné pour la direction normale à  $dS$  ( $\cos \theta = 1$ ), tandis que la probabilité d'un déplacement dans le plan tangent en  $dS$  est nulle ( $\cos \theta = 0$ ).

Donc, pour les systèmes limités, on ne postule pas pour les molécules formant l'ensemble  $\Phi_0$  une égale liberté de mouvement dans toutes les directions. C'est ainsi que l'on obtient l'équation du type « classique » que nous avons décrite, mais on verra plus loin que la validité d'une telle équation (pour un système limité) est également liée à une condition concernant le volume de la partie de  $\mathcal{S}$  à laquelle nous nous adressons.

### III. *Systèmes réels.*

S'il était possible d'observer une molécule se trouvant à la périphérie d'un système  $s$  non limité (donc à la distance  $R$  du centre de  $s$  supposé sphérique) on ne saurait à priori dire si cette molécule appartient à  $s$  ou à un système  $s'$  voisin (état de transition); en plus, l'observation instantanée, qui permettrait d'en définir la position, ne révélerait pas suivant quelle direction est parvenue cette molécule, ni, par conséquent, dans quelle direction celle-ci va poursuivre son chemin.

Considérons un élément de volume  $dSdR$  à la périphérie d'un système  $s$ ,  $dR$  étant  $\bar{c}dt$ . Le nombre (ou mieux: la probabilité de présence) de molécules dans ce volume est:

$$n_s dSdR .$$

D'après ce que nous venons de dire, ne pouvant déterminer si cet élément de volume appartient au système  $s$  ou au système voisin  $s'$ , on attribuera la moitié de ces molécules à chacun

des systèmes voisins  $s$  et  $s'$ . Donc le nombre de molécules qui peuvent entrer en  $s$  dans le temps  $dt$  est :

$$\frac{1}{2} n_{\square} dS \bar{c} dt ,$$

soit les molécules attribuées à  $s'$ .

Il n'y a pas de raison de considérer l'élément de volume  $dSdR$  observé d'une façon différente des autres éléments de volume  $dSdR$  de  $\mathfrak{S}$  (homogénéité de  $\mathfrak{S}$ ). Ne pouvant attribuer une direction privilégiée suivant laquelle les molécules en provenance de « l'extérieur » pénètrent dans un quelconque  $dSdR$ , nous ne pourrions donc attribuer — pour l'élément de volume considéré — une direction privilégiée, suivant laquelle les  $\frac{1}{2} n_{\square} dSdR$  molécules quitteraient cet élément de volume dans le temps  $dt$ . Ainsi, toutes les directions étant également probables, il n'y aura finalement que la moitié de ce nombre qui pénètre en  $s$ , soit, dans l'unité de temps :

$$\frac{1}{4} n_{\square} \bar{c} dS ,$$

l'autre moitié se déplaçant du côté de  $s'$ , auquel du reste ces molécules appartenaient déjà.

Il en résulte que la contribution de  $dS$  au flux  $\Phi_0$  est  $\frac{1}{4} n_{\square} \bar{c} dS$ ; par conséquent, la contribution de chaque élément de surface étant égale, il est pour toute la surface de  $s$  :

$$\Phi_0 = \frac{1}{4} n_{\square} \bar{c} \cdot 4\pi R^2 .$$

Observons que ce résultat est identique à celui précédemment trouvé (éq. 6, 2)<sup>7</sup>, avec la différence toutefois, qu'avec le modèle que nous avons adopté ici, les molécules de l'ensemble  $\Phi_0$  possèdent individuellement une égale liberté de translation dans toutes les directions au moment où elles pénètrent dans le système  $s$  considéré, à l'encontre de ce que l'on avait vu pour les systèmes limités.

<sup>7</sup> Voir à ce sujet: note 2 dans 10.

En appliquant à cet ensemble  $\Phi_0$  l'hypothèse  $\Phi_L^* = \Phi_0 e^{-h\Gamma\lambda}$  et les calculs déjà décrits<sup>3</sup> on trouve<sup>7</sup>:

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{4m}{3\bar{c}km_1} \Psi_{(z)} = K_G \Psi_{(z)} \quad , (4,15; 4,12 \text{ bis})$$

c'est-à-dire l'équation démontrée au cours de nos travaux précédents<sup>3,8</sup>.

#### IV. *Le volume V de s.*

Ainsi que nous l'avons vu, l'équation (comprise en tant que représentant une moyenne dans le temps) décrivant l'équilibre des systèmes limités est du type « classique ». On pourrait donc envisager de considérer un système  $\mathcal{S}$ , tel que nous le réalisons en pratique, comme un seul système limité, où le récipient renfermant les substances en équilibre a la fonction de limites. On en concluerait que l'équation du type « classique » devrait être valable pour nos systèmes macroscopiques, ainsi que la loi de Guldberg et Waage.

Or il est assez évident qu'un tel point de vue ne peut guère être défendu; il suffit en effet de vouloir considérer une partie de  $\mathcal{S}$ , également macroscopique — à l'intérieur de  $\mathcal{S}$ , ou si l'on veut, « baignée » dans un système infini — pour être placé dans le cas des systèmes réels, non limités; une équation décrivant l'équilibre de  $\mathcal{S}$  (limité par le récipient) doit certainement aussi être valable pour une partie de  $\mathcal{S}$ , si celle-ci est également macroscopique. Donc, étant donné que la fraction considérée n'est pas limitée et que les équations décrivant l'équilibre limités et non limités sont différentes, on devra appliquer l'équation 4, 15 — qui décrit les systèmes réels — également au système total  $\mathcal{S}$ , même si ce dernier est contenu dans un récipient l'entourant de toutes parts. Tout au plus dira-t-on qu'au voisinage des parois de  $\mathcal{S}$  il existe une zone de perturbation (phénomène de surface). Il n'en reste néanmoins vrai que — à condition que  $\mathcal{S}$  soit suffisamment grand — une telle zone peut être négligée à côté de l'ensemble du système.

<sup>8</sup> L'équation 4, 14<sup>3</sup> définit  $\Psi_{(z)}$ . Observons que pour les systèmes limités on a l'homologue  $\Psi_e = 1$ .

En continuant à raisonner ainsi de proche en proche, sur des systèmes de plus en plus petits, nous aboutirons à des résultats semblables à ceux que nous venons d'exposer<sup>9</sup>; mais ceci jusqu'au moment où la fraction considérée  $s$  ne peut plus être mentalement divisée en parties plus petites, dans le sens que nous avons précédemment exposé<sup>3</sup>. Pour un tel petit système  $s$ , appelé élémentaire, l'équation du type « classique » (6, 6) sera vérifiée si  $s$  est limité.

On conclut donc, en considérant les systèmes limités, que l'équation 6, 6 (« classique ») n'est vérifiée qu'à condition que celle-ci se rapporte à une partie bien définie, de volume  $V$  fini et déterminé, de l'ensemble  $\mathcal{S}$ , soit à un système élémentaire. Ceci bien que l'équation 6, 6 ne contienne pas de termes en  $V$ , ce qui provient du fait que, dans cette équation, la fonction  $\Psi$  prend la valeur particulière  $\Psi_e = 1$ <sup>8</sup>, caractéristique des systèmes limités.

Dans le cas des systèmes réels, on voit de suite que l'équation d'équilibre dépend de la grandeur de la fraction de  $\mathcal{S}$  considérée, car ici la fonction  $\Psi$  est bien fonction de  $R$ . Ce rayon est le même que celui qui figure dans la forme particulière de  $\Psi$ , c'est-à-dire  $\Psi_e = 1$ , dans le cas des systèmes limités. D'où il résulte que l'équation représentant l'équilibre de  $\mathcal{S}$  n'a un sens que si l'on attribue à  $V$  la valeur du volume des unités (systèmes élémentaires) dont  $\mathcal{S}$  est constitué. En d'autres termes, dans l'étude de l'équilibre d'un système  $\mathcal{S}$ , basée sur la conservation de son homogénéité, on ne peut pas laisser au libre arbitre le choix de la parcelle que l'on prend en considération. Ceci se conçoit du reste aisément, en considérant que pour une molécule naissant en  $V$  ( $\in \bar{E}_0$ ) la probabilité d'en sortir sans subir de collision n'est pas la même que pour une molécule qui (en provenant de l'espace environnant la partie de  $\mathcal{S}$  considérée)

<sup>9</sup> Notons toutefois que pour des systèmes de plus en plus petits, le temps d'observation — sur lequel on prend la moyenne — doit être pris de plus en plus grand, car à la moyenne sur l'espace-temps vient se substituer la moyenne sur le temps pour un espace très petit. En plus, suivant ce mode de raisonnement, les « phénomènes de surface » dont nous avons parlé prennent de plus en plus d'importance et ne pourront plus, pour les systèmes très petits, être négligé par rapport à l'ensemble du petit système considéré.

pénètre en  $V (\in \Phi_0)$  et que  $\Psi'$  est une fonction de ces probabilités qui, à leur tour, sont des fonctions de  $V$  <sup>8</sup>.

\* \* \*

Ainsi que nous l'avons précisé à plusieurs reprises, le volume  $V$  d'un système élémentaire est une quantité finie; les calculs faits n'auraient en effet pas de signification pour des éléments de volume infiniment petits. Si l'on pose arbitrairement  $V \rightarrow 0$  — c'est-à-dire si l'on considère  $\mathcal{S}$  comme un ensemble de systèmes infiniment petits — il est  $\Psi' = 1$  <sup>10</sup> et l'équation d'équilibre 4, 15 devient  $[A][B]:[AB] = \text{constante}$ , ce qui représente — à la signification de la constante près — la loi d'action de masses. D'après ce que nous venons de dire, la loi du type « classique » de Guldberg et Waage apparaît donc comme un cas limite d'une loi qui, à cette limite, cesse d'exister.

#### *Résumé.*

En postulant pour un système macroscopique  $\mathcal{S}$  à l'équilibre, initialement homogène, la condition de conservation d'homogénéité — ce qui revient à admettre qu'il ne se vérifiera en aucun point de  $\mathcal{S}$  une accumulation durable d'aucun de ses composants — on conclut que  $\mathcal{S}$  doit être considéré comme un ensemble de petits systèmes  $s$  (systèmes élémentaires) dont le volume est déterminé par la nature même du système et n'est pas sujet à notre libre arbitre.

En plus, on montre que l'on obtient, pour l'équilibre, une équation du type « classique » si l'on considère ces unités munies chacune d'une enveloppe ne permettant pas l'échange de particules avec l'extérieur (systèmes élémentaires limités); car, à cause de la paroi même, on n'attribue pas à toutes les molécules une égale probabilité de translation dans toutes les directions de l'espace.

Finalement, en attribuant à toutes les molécules une égale liberté de translation dans toutes les directions, on montre que

<sup>10</sup> S. FLISZÁR, *Arch. Sci. Genève*, 12, fasc. 1, 124 (1959).

pour les systèmes macroscopiques  $\mathcal{S}$  réels l'équilibre est exprimé par une équation qui contient un facteur  $\Psi$ , fonction du rayon  $R$  de l'unité élémentaire  $s$ .

*Summary.* — By postulating for a homogeneous chemical system  $\mathcal{S}$  at equilibrium the conservation of its homogeneity, we demonstrate that  $\mathcal{S}$  has to be considered as an assembly of elementary systems  $s$ , whose volume cannot be chosen arbitrarily.

An equation of equilibrium describing the law of mass action will contain a function of the volume of  $s$ . An equation of "classical" type is obtained in limiting cases which do not correspond to reality.

*Université de Genève.  
Ecole de Chimie.*

**D. Cassimatis, P. Gagnaux et B.-P. Susz.** — *Préparation et spectre infrarouge du composé d'addition du chlorure de benzoyle avec le tétrachlorure de titane.*

Le tétrachlorure de titane est parfois utilisé dans la synthèse cétonique de Friedel et Crafts et dans la réaction de Fries. Son pouvoir catalytique peut s'expliquer par sa réactivité envers les cétones et les halogénures d'acide; le mécanisme de ces réactions a été étudié expérimentalement par Cullinane et ses collaborateurs [1].

Le  $\text{TiCl}_4$  forme des composés d'addition avec les cétones et les halogénures d'acides, grâce à sa capacité d'attirer les électrons, qui le fait considérer comme un acide de Lewis. Nous nous sommes proposé d'étudier l'absorption infrarouge de ces composés d'addition, en rapport avec les recherches antérieures effectuées dans notre laboratoire par Susz et divers collaborateurs: Cooke et Herschmann (halogénures de benzoyle et d'aluminium), Wuhrmann (fluorure d'acétyle- $\text{BF}_3$ , chlorures d'acétyle- $\text{AlCl}_3$  et de mésitoyle- $\text{AlCl}_3$ ) et Lachavanne (acétophénone- $\text{TiCl}_4$  et benzophénone- $\text{TiCl}_4$ ). Les cétones et le chlorure de benzoyle donnaient alors d'autres modifications du spectre d'absorption du composé d'addition vis-à-vis des corps de départ que les halogénures d'acétyle et de mésitoyle, ce qui a été expliqué par une différence importante de la constitution des composés d'addition.