

**JOURNAL**  
DE  
**L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

PUBLIÉ  
PAR LE CONSEIL D'INSTRUCTION  
DE CET ÉTABLISSEMENT

---

II<sup>e</sup> SÉRIE. — TRENTE ET UNIÈME CAHIER

---



**PARIS**  
**GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR**  
LIBRAIRE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES  
55, Quai des Grands-Augustins, 55

—  
1933



---

# CALCUL NUMÉRIQUE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

EN

## PHASE HOMOGÈNE

APPLICATION A L'ÉTUDE THÉORIQUE DES COMBUSTIONS

PAR M. PIERRE MONTAGNE.

---

### INTRODUCTION.

Les équilibres chimiques homogènes sont soumis à la loi d'action de masse : c'est à la fixité de la valeur de la constante de la loi d'action de masse, constante calculée à partir des concentrations mesurées d'un équilibre, qu'on juge de l'établissement d'un équilibre à température et pression constantes. Inversement, il doit être possible de déduire de la valeur numérique de cette constante la répartition des constituants d'un système homogène de composition globale connue, et soumis à des conditions déterminées de température et de pression. Des exemples simples de ces calculs, correspondant à des équilibres chimiques isolés, se rencontrent dans les ouvrages didactiques traitant des applications de la Thermodynamique à la Chimie (B.1) (1) : leur solution dépend d'équations du deuxième degré, pour des équilibres tels que ceux de la dissociation de l'acide iodhydrique ou du peroxyde d'azote ; le calcul numérique des concentrations des corps est alors extrêmement simple.

L'étude des phénomènes d'équilibre à température élevée pose des problèmes plus complexes. Briner et Susz (B.2), étudiant la concentration à haute

---

(1) Les renvois précédés de la lettre B se rapportent à l'index bibliographique ; les autres renvois se rapportent aux notes du bas de la page : (1) ou aux équations : (32).

température de corps endothermiques ( $O_3$ ,  $NO$ ) (<sup>1</sup>), ont été amenés à calculer les concentrations de corps prenant part à plusieurs équilibres : trois corps et deux équilibres indépendants pour l'ozone, cinq corps et trois équilibres indépendants pour l'oxyde azotique; la résolution numérique des équations algébriques est alors très compliquée; seule une méthode d'approximations successives permet d'atteindre le résultat cherché. Le calcul de la température des flammes de l'hydrogène ou d'hydrocarbures pose un problème d'une complexité équivalente. Parmi les savants qui l'ont abordé, Ribaud (B.3) a montré qu'on devait tenir compte de la formation de l'hydrogène atomique; il pose les équations d'équilibres en utilisant comme inconnues les fractions de dissociation des corps stables à basse température ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ), et les résout par approximations successives. C'est par la même méthode que B. Lewis et ses collaborateurs (B.4) calculent les températures de combustion dans l'air de certains carbures, mais de toutes façons, quels que soient les problèmes posés, dès que le nombre des corps en présence s'élève au-dessus de trois, la résolution directe des systèmes d'équations devient pratiquement impossible, tant sont compliquées les formules littérales exprimant la valeur des inconnues (<sup>2</sup>). On est alors obligé de faire appel aux méthodes d'approximations successives.

Les méthodes d'approximations purement algébriques divisent une difficulté pratiquement insurmontable en la répartissant sur un plus grand nombre de calculs partiels, qui, chacun, conservent leurs difficultés propres, leurs lenteurs et leurs chances d'erreurs. L'avantage des méthodes d'approximations purement algébriques sur les résolutions directes est donc bien faible. Pour pouvoir utiliser ces méthodes d'approximations, il faudrait en rendre le calcul et plus rapide et plus sûr; c'est en faisant appel aux méthodes graphiques qu'on

(<sup>1</sup>) En raison du voisinage fréquent des exposants chimiques et algébriques, nous avons adopté pour les premiers l'écriture en dessous de la ligne, réservant aux seconds l'écriture au-dessus de la ligne.

(<sup>2</sup>) Nous avons résolu un cas semblable; les formules (296) montrent la difficulté du calcul numérique des concentrations (voir *J. É. P.*, 32<sup>e</sup> Cahier, p. 124). Un cas plus complexe, se rapportant aux réactions d'équilibre entre le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, le méthane, l'hydrogène et la vapeur d'eau, en présence ou non de carbone solide, se trouve résolu dans *Metallbörse* (B.5); les concentrations de l'eau et de l'hydrogène sont données par la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues, où le degré de ces inconnues est 3 ou 4.

obtiendra ce résultat. En effet, l'emploi de ces méthodes facilite énormément la mise en œuvre des approximations, en réduisant au minimum le temps nécessaire à chaque calcul partiel; ces méthodes graphiques donnent, de plus, un fil conducteur pour la suite des approximations, et fournissent, pour chaque calcul, une vérification simple. C'est une telle méthode, basée sur des représentations graphiques, et facilement applicable aux cas complexes, que nous présentons ici.

Le problème du calcul numérique des équilibres homogènes n'est d'ailleurs pas nouveau pour nous; des recherches antérieures sur l'action chimique de l'étincelle sur les gaz composés, nous avaient fait utiliser le diagramme triangulaire (B.6) à l'étude de la réaction  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ , en vue de comparer les effets de la chaleur sur le gaz carbonique avec ceux de l'étincelle condensée. Nous avons ensuite généralisé la solution de ce premier problème à l'occasion d'une étude sur le phénomène de la combustion (B.7) en tenant compte, dans le calcul de la température de combustion des carbures d'hydrogène, de la deuxième dissociation de l'eau (B.8) et de la dissociation de l'hydrogène. C'est une mise au point de cette solution plus générale que nous exposons (B.7, c). Elle se compose de trois Parties distinctes :

Dans la première Partie, nous déduisons de la loi d'action de masse les principes du calcul des équilibres homogènes, et nous montrons comment la résolution des problèmes particuliers dépend du nombre de corps intervenant dans les équilibres envisagés.

La seconde Partie traite des méthodes de résolution propres aux différentes formes d'équations chimiques, en supposant qu'un seul équilibre se produise dans chaque système isolé.

La troisième Partie expose une méthode de calcul simple qui permet de traiter des exemples complexes dans lesquels plusieurs équilibres se produisent simultanément. L'application de nos calculs à la détermination des températures de combustion de mélanges gazeux nous a conduit incidemment à étudier les chaleurs spécifiques des gaz à haute température, ainsi que les formules donnant les constantes de la loi d'action de masse pour les principaux équilibres. Nous avons utilisé pour la représentation et l'extrapolation de ces grandeurs les températures caractéristiques déduites de l'étude des spectres des corps étudiés. Après avoir résolu quelques petits problèmes relatifs aux dissociations, nous étudions alors le phénomène de la combustion, pour des mélanges combustibles hydrocarbonés allant du carbone pur à l'hydrogène pur, et,

après avoir confronté nos résultats théoriques avec ceux de l'expérience, nous expliquons l'allure des courbes expérimentales obtenues par d'autres auteurs. Passant à la critique de notre méthode de calcul, nous montrons la grande complexité des solutions rigoureuses des problèmes partiels, solutions rigoureuses dont la précision est rendue inutile par la connaissance incertaine des constantes des équilibres chimiques. L'emploi de notre méthode, beaucoup plus rapide, et dont les approximations sont grandement suffisantes se justifie donc pleinement.

Il ne peut être question de donner ici les tables numériques que nous avons construites : nous espérons reprendre plus tard cette ébauche de théorie générale, la compléter, et transposer dans l'espace la méthode de calcul et les résultats théoriques que nous avons obtenus ici dans le plan. Les exemples traités montrent que nos procédés graphiques peuvent s'appliquer à des calculs assez compliqués et nous espérons avoir rempli les vœux de certains auteurs désirant voir d'autres méthodes remplacer la méthode purement algébrique d'approximations successives (B. 2, p. 209, note 2).

Les équilibres entre corps gazeux étant les plus fréquents des équilibres homogènes, et en même temps les plus généraux, nous raisonnerons dans cette étude sur de tels équilibres. Il nous a donc fallu supposer parfaits les constituants gazeux de nos équilibres, et négliger par suite, pour cette première approximation, la notion de fugacité qui permet de tenir compte des écarts des gaz réels par rapport à l'état parfait.

## PREMIÈRE PARTIE.

### LA LOI D'ACTION DE MASSE ET SON APPLICATION AU CALCUL DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES HOMOGÈNES.

On pourra s'étonner de nous voir parler longuement ici de la loi d'action de masse, et des diverses expressions qu'elle prend, suivant le sens qu'on donne au mot *concentration*. Mais nous avons expérimenté nous-même les difficultés du calcul des équilibres, lorsqu'on n'a pas pris soin de définir clairement ce qu'il faut entendre par concentrations, et nous avons vu disparaître ces difficultés dès qu'on utilise des définitions précises de ces quantités. Aussi croyons-nous indispensable de rappeler les définitions adoptées par les différents auteurs,

et de donner les diverses expressions qui en dérivent pour la loi d'action de masse; la suite de notre exposé s'en trouvera considérablement éclaircie.

#### LA LOI D'ACTION DE MASSE. SES DIVERSES EXPRESSIONS.

La loi fondamentale qui régit les équilibres homogènes est la loi d'action de masse. Il nous a paru très utile d'insister sur la forme qu'elle prend suivant les différentes significations données aux variables qui servent à l'exprimer.

D'une manière simplifiée on peut l'écrire :

$$(1) \quad F(C_i, P_i) = G(T),$$

dans laquelle  $C_i$  représente d'une façon générale les concentrations des divers composants,  $P_i$  leurs pressions partielles, et  $T$  la température absolue du système.

1° La démonstration habituellement donnée de la loi d'action de masse fait intervenir les concentrations des composants, avec la signification *concrète* d'un nombre de molécules-grammes contenues dans un litre de mélange homogène. (On voit immédiatement que ces concentrations dépendent de la température et de la pression.) Convenons d'attribuer à la concentration ainsi définie d'un corps  $A$  dans le mélange le symbole  $[A]$ , et de la nommer « concentration de  $A$  », sans autre épithète <sup>(1)</sup>. L'expression, en fonction des concentrations, de la loi d'action de masse appliquée à la réaction <sup>(2)</sup>



est généralement représentée par  $K_c$ , et s'écrit

$$(3) \quad K_c = \frac{[L]^\lambda \cdot [M]^\mu \dots}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots} = G_1(T),$$

la fonction  $G_1(T)$  *dépendant uniquement de la température*  $T$ .

2° Au lieu d'utiliser pour définir la fonction  $K_c$  les concentrations des corps

<sup>(1)</sup> On pourrait l'appeler « concentration moléculaire de  $A$  », si cette dénomination n'était employée plus loin avec un autre sens.

<sup>(2)</sup> Nous conviendrons d'écrire cette réaction dans un sens tel que la somme des coefficients du deuxième membre soit supérieure ou au moins égale à la somme des coefficients du premier membre.

présents avec le sens que nous venons de rappeler, on peut utiliser leurs pressions partielles mesurées en atmosphères. Si nous désignons par le symbole  $p_A$  la pression partielle du corps A dans le système, la fonction K que nous définirons s'appellera  $K_p$ , et son expression sera alors

$$(4) \quad K_p = \frac{p_L^\lambda \cdot p_M^\mu \dots}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \dots} = G_2(T).$$

La fonction  $G_2(T)$  ne dépend aussi que de la température T. (Les pressions partielles sont liées entre elles par la relation

$$(5) \quad p_A + p_B + \dots + p_L + p_M + \dots = P,$$

P étant la pression totale.)

3° Dans la définition des concentrations, certains auteurs donnent à ce mot la signification de nombre de molécules-grammes contenues dans le volume moléculaire normal (22 400<sup>cm<sup>3</sup></sup> environ). On définit ainsi ce que nous conviendrons de représenter par  $\langle A \rangle$  et d'appeler « concentration moléculaire de A » (1).

Nous définirons également une fonction K, s'exprimant au moyen des concentrations moléculaires  $\langle A \rangle$ . Convenons de représenter par  $K_m$  cette fonction; elle sera définie par l'égalité

$$(6) \quad K_m = \frac{\langle L \rangle^\lambda \cdot \langle M \rangle^\mu \dots}{\langle A \rangle^\alpha \cdot \langle B \rangle^\beta \dots}$$

4° Les deux premières définitions : celle de la concentration et celle de la pression partielle, sont adoptées par un très grand nombre d'auteurs. Elles ont l'avantage de définir immédiatement l'état du système homogène, mais elles ont un grave inconvénient, celui de ne pas se prêter aux calculs, sauf dans les cas les plus simples. En effet, ces variables ne sont indépendantes ni de la pression, ni de la température; toute expression algébrique qui les utilisera n'explicitera donc pas les fonctions des différents facteurs : pression, température, composition chimique. Le besoin de rendre explicite chacun des facteurs de l'équilibre nous a conduit à donner aux concentrations un autre sens : la concentration d'un corps A sera le rapport du nombre de molécules de A con-

---

(1) Cette nouvelle acception de la concentration moléculaire est assez rarement employée (B.9). Nous l'indiquons ici afin d'être complet, mais nous n'en parlerons plus dans les paragraphes suivants.

tenues dans un volume quelconque du système homogène au nombre total des molécules de tous les corps qui s'y trouvent contenues (1). Nous représenterons par  $[a]$  la concentration ainsi définie, et nous lui donnerons le nom de

$$\text{« concentration relative de } \Lambda \text{ »} = [a] \quad (2).$$

Les concentrations relatives (3) sont donc des nombres *abstrait*s, tous inférieurs à 1 et dont la somme est égale à l'unité.

En utilisant les concentrations relatives, on définit une autre expression de la loi d'action de masse, que nous désignerons par  $K_a$

$$(7) \quad K_a = \frac{[l]^\lambda \cdot [m]^\mu \dots}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta \dots}$$

Cette fonction  $K_a$  n'est pas seulement fonction de la température, elle l'est aussi de la pression.

Ces définitions posées, cherchons à relier ensemble les diverses fonctions  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_a$ .

1° *Relation entre  $K_p$  et  $K_a$ .* — Les pressions partielles sont proportionnelles

(1) On peut se demander s'il est possible de définir indifféremment les concentrations relatives par le rapport des pressions partielles de chacun des corps à la pression totale de l'ensemble, ou par le rapport des nombres de molécules de chacun des constituants au nombre total de molécules présentes; en fait, ces définitions ne sont identiques que si les corps considérés se conduisent rigoureusement comme des gaz parfaits. Or, cette hypothèse est indispensable à l'application de la loi d'action de masse; nous définirons donc indifféremment les concentrations relatives d'après les pressions partielles ou d'après les nombres de molécules de chacun des corps.

(2) Ces concentrations relatives étant toutes inférieures à l'unité nous leur avons réservé les lettres minuscules, laissant les majuscules pour représenter les autres concentrations qui peuvent être des nombres beaucoup plus grands.

(3) Nous n'avons trouvé cette notion abstraite que chez de rares auteurs, notamment dans un cours professé à l'École Polytechnique en 1919, par M. Étienne, professeur à l'École des Mines, sous le nom d'« Applications de la Thermodynamique à la Chimie » et dans le Tome I de la *Thermodynamique* de M. H. Bouasse (Principes généraux. Chapitre IV : Règles des phases et théorèmes de Gibbs, p. 154 et suiv.). D'ailleurs cet auteur utilise également les concentrations  $[A]$  (*ib* : Dissociation des systèmes homogènes, p. 246), mais sans relier explicitement ces deux sens du mot concentration.

aux concentrations relatives, le facteur de proportionnalité étant la pression totale P :

$$(8) \quad p_A = [a] \cdot P.$$

La fonction  $K_p$  s'écrira donc

$$(9) \quad K_p = \frac{[l]^\lambda \cdot [m]^\mu \dots p^{\lambda + \mu + \dots - \alpha - \beta - \dots}}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta \dots}$$

L'exposant de P est l'excès du nombre de molécules des corps du deuxième membre de la réaction (2), sur le nombre de molécules des corps du premier membre. Appelons-le du nom de « contraction » de l'équation chimique proposée et posons (1)

$$(10) \quad n = \lambda + \mu + \dots - \alpha - \beta - \dots$$

La fonction  $K_p$  s'écrit alors

$$(11) \quad K_p = K_a \cdot P^n.$$

2° *Relation entre  $K_c$  et  $K_a$ .* — Nous l'obtiendrons en recherchant la relation liant les concentrations [A] et les concentrations relatives [a].

Sous les conditions normales de température et de pression, une molécule-gramme de gaz occupe le volume moléculaire, soit environ 22,4.

Sous les conditions T et P (mesurées en atmosphères), ce volume est

$$22,4 \times \frac{T}{273} \cdot \frac{1}{P} \text{ litres.}$$

Un litre contiendra

$$\frac{P \times 273}{22,4 T} \text{ molécules-grammes.}$$

Et si la molécule A se trouve sous la concentration relative [a] un litre contiendra

$$[a] \times \frac{P \times 273}{22,4 T} \text{ molécules-grammes.}$$

(1) Cette variation  $n$  est positive ou nulle, d'après les conventions adoptées (cf. note 2, page 209).

Or, ce nombre est la concentration en molécules-grammes par litre  $[A]$  que nous avons définie précédemment :

$$(12) \quad [A] = [a] \times \frac{P}{T} \times \frac{273}{22,4},$$

ce qui s'écrit encore

$$(12') \quad [A] = [a] \times \frac{P}{0,0821T}.$$

La fonction  $K_c$  s'exprime donc en fonction de  $K_a$  par la relation

$$(13) \quad K_c = K_a \frac{P^n}{(0,0821T)^n},$$

l'exposant  $n$  ayant la valeur définie par l'égalité (10). Cette relation comparée à celle qui lie  $K_p$  et  $K_a$  (11) donne également

$$(14) \quad K_c = \frac{K_p}{(0,0821T)^n}.$$

3° *Relations entre  $K_m$  et  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_a$ .* — D'après leur définition, les concentrations  $\langle A \rangle$  (molécules-grammes par volume moléculaire) et  $[A]$  (molécules-grammes par litre) sont liées par la relation simple

$$\langle A \rangle = 22,4[A].$$

Il s'ensuit que les fonctions  $K_c$  et  $K_m$  sont liées par

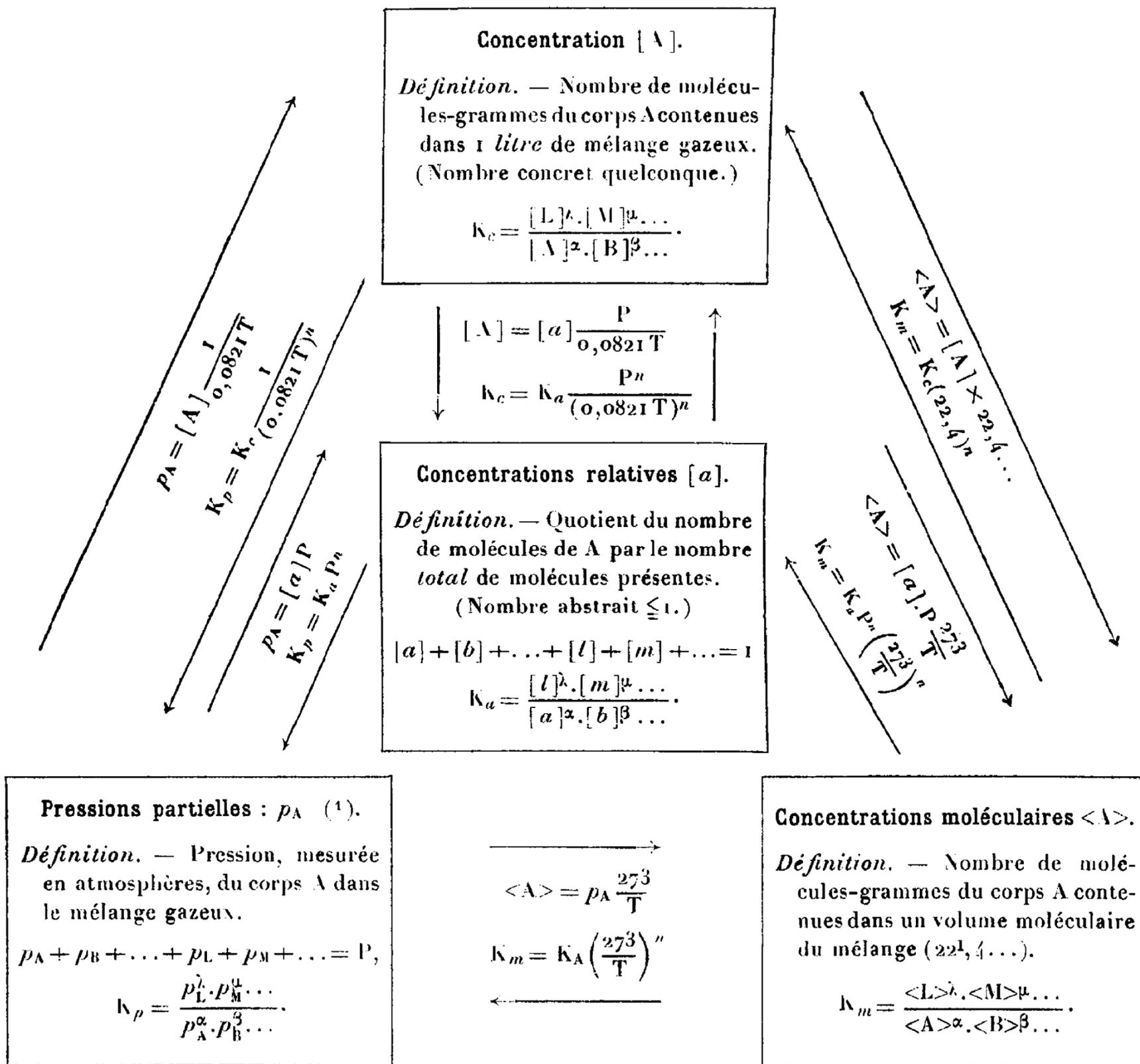
$$(15) \quad K_m = K_c (22,4)^n.$$

Si nous rapprochons cette dernière relation des relations (12) et (13) nous obtenons

$$(16) \quad \begin{cases} K_m = K_a \cdot P^n \left(\frac{273}{T}\right)^n, \\ K_m = K_p \left(\frac{273}{T}\right)^n. \end{cases}$$

L'ensemble des définitions, des fonctions  $K$  qui en dérivent, et des relations qui les lient peut être représenté schématiquement par le tableau suivant :

TABLEAU I.



Equation chimique :



s'appelle « contraction » de l'équation chimique:  $n$  est généralement  $\geq 0$ .  
 $P$  est la pression totale.

(1) Les pressions partielles peuvent parfois être exprimées en millimètres, dans ce cas, la fonction  $K_{p(\text{mm})}$ , qui en dérive est  $K_{p(\text{mm})} = K_p \cdot (760)^n$ .

Des diverses fonctions  $K$ , les seules qui ne dépendent que de la température, sont  $K_p$  et  $K_c$  (nous négligerons dorénavant la fonction  $K_m$ ).

Les Tables de Landolt-Börnstein donnent la valeur de  $K_c$  ou de  $K_p$  en fonction de  $T$ . Soit

$$(17) \quad K_p = F(T).$$

Les relations entre  $K_p$ ,  $P$ ,  $K_a$  nous permettent d'écrire cette équation sous la forme

$$(18) \quad F(T) = K_a \cdot P^n,$$

qui montre la séparation des facteurs de l'équilibre :  $K_a$  s'exprime uniquement au moyen des concentrations relatives  $[a]$ , et les deux autres facteurs  $T$  et  $P$  sont explicités dans l'équation (18). Cette équation montre *qu'à une température constante  $T$ , le produit de la fonction  $K_a$  relative à un équilibre par la puissance  $n^{\text{ième}}$  de la pression sous laquelle se produit cet équilibre est constant, quelles que soient les valeurs de la pression et des concentrations relatives de ses constituants.*

#### PRINCIPES DU CALCUL DES ÉQUILIBRES HOMOGÈNES. FORMULE FONDAMENTALE.

**Concentration relative d'un équilibre particulier.** — Il est rare que dans un mélange gazeux un équilibre se produise seul. En général, les équilibres sont nombreux et il arrive fréquemment qu'un même corps participe à plusieurs d'entre eux. Il est alors avantageux de séparer par la pensée les systèmes particuliers qui sont contenus dans l'ensemble, un même corps pouvant faire partie de plusieurs équilibres ainsi séparés. En raison de la loi du mélange des gaz, on peut admettre que chaque équilibre isolé se produit dans une atmosphère inerte, la pression qu'il supporte étant la somme des pressions partielles de ses composants. La pression sous laquelle se produit un équilibre isolé étant égale à la somme des pressions partielles de ses constituants, on l'obtiendra en multipliant la pression totale  $P$  par la somme  $\sigma$  des concentrations relatives de ces constituants, puisque, par suite de la définition des concentrations relatives, la pression partielle d'un constituant n'est autre que le produit de la pression totale par la concentration relative de ce constituant. Nous proposerons d'appeler *concentration relative d'un équilibre* la somme

$$(19) \quad \sigma = [a] + [b] + \dots + [l] + [m] + \dots$$

des concentrations relatives de ses constituants, en nous excusant d'employer cette forme abrégée, plus courte mais plus maniable que celle de « somme des concentrations relatives des constituants d'un système en équilibre ».

Si nous voulons calculer l'état à la température  $T_1$  et sous la pression  $P_1$  d'un système dans lequel plusieurs équilibres peuvent se produire, il nous suffira de calculer les concentrations des divers constituants de telle sorte que chacun d'eux soit en équilibre avec ceux sur lesquels il peut réagir. La température étant supposée constante, la seule condition extérieure à laquelle soit assujettie chaque équilibre est la grandeur de la somme des pressions partielles de ces constituants, égale, ainsi que nous l'avons dit, au produit de la pression totale  $P_1$  par la concentration relative  $\sigma$  de cet équilibre.

Supposons que nous ayons calculé, pour chacun des équilibres possibles, la valeur  $K_{a_i}$  de la constante  $K_a$  dans les conditions de pression et de température  $P_1$  et  $T_1$  [ce calcul se fait par l'intermédiaire de l'équation (18), la quantité  $F(T) = K_p$  étant donnée par les tables physico-chimiques].

Si nous considérons isolément un de ces équilibres de concentration partielle  $\sigma$ , la composition chimique de ses constituants sera donnée par la valeur  $K'_{a_i}$  de la constante  $K_{a_i}$  dans les conditions de température et de pression  $T_1$  et  $\sigma P_1$ . Nous trouverons la relation entre  $K_{a_i}$  et  $K'_{a_i}$  en appliquant à l'équilibre considéré l'équation

$$(18) \quad K_p = K_{a_i} \cdot P^n = F(T),$$

ce qui nous donne l'équation

$$(20) \quad K_{a_i} (\sigma P_1)^n = K'_{a_i} (P_1)^n,$$

équivalente à celle-ci :

$$(21) \quad K'_{a_i} = K_{a_i} \frac{1}{\sigma^n}.$$

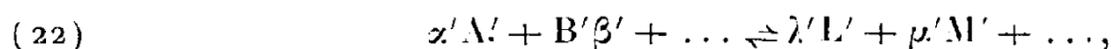
Cette formule nous servira constamment dans le calcul des équilibres chimiques. Elle nous montre qu'il suffira de calculer une fois pour toutes la valeur  $K_{a_i}$  de la constante  $K_a$  dans les conditions imposées de température et de pression  $T_1$  et  $P_1$ , pour déterminer ensuite la valeur  $K'_{a_i}$  relative à l'équilibre considéré se produisant sous la concentration relative  $\sigma$ . Si celle-ci vient à changer, un calcul simple donne la nouvelle valeur de la constante  $K_a$ , sans qu'il soit nécessaire de revenir à  $K_p$  et à l'équation (18).

Cependant, une difficulté se présente dans l'application de la formule (21); la concentration relative  $\sigma$  qui sert à calculer  $K'_{a_i}$  dépend des concentrations

relatives des constituants qui sont déterminés par la valeur ainsi calculée de  $K'_a$  : il faudrait donc supposer le problème résolu pour pouvoir le résoudre. Cependant, si l'équilibre considéré se produit seul, sa concentration relative est égale à l'unité, et l'objection que nous venons de signaler n'existe plus.

Nous résoudrons dans la seconde Partie les problèmes relatifs aux équilibres isolés, et nous donnerons dans la troisième Partie les méthodes de calcul propres au cas où plusieurs équilibres se produisent simultanément (*voir* troisième Partie, Chapitre I; en ce qui concerne l'objection ci-dessus, voir spécialement *J. É. P.*, 32<sup>e</sup> Cahier, note page 56).

*Remarque sur l'emploi des concentrations relatives dans l'expression de l'état d'équilibre d'un système particulier faisant partie d'un ensemble plus complexe.* — Soit un système complexe en équilibre et supposons que  $p$  de ses constituants soient susceptibles de réagir les uns sur les autres suivant la réaction particulière :



soient  $P$  la pression totale du système et  $\sigma$  la concentration relative de l'équilibre particulier considéré; par définition

$$(23) \quad \sigma = [a'] + [b'] + \dots + [l'] + [m'] + \dots \quad (\sigma < 1).$$

La fonction  $K_a$  relative à cet équilibre doit être calculée au moyen des concentrations relatives des constituants, à la condition expresse que la somme de celles-ci soit égale à l'unité. Les valeurs de ces concentrations relatives seront alors égales à

$$\frac{[a']}{\sigma}, \quad \frac{[b']}{\sigma}, \quad \dots, \quad \frac{[l']}{\sigma}, \quad \frac{[m']}{\sigma}, \quad \dots$$

et la fonction  $K_a$  aura pour valeur

$$(24) \quad K_a = \frac{[l']^{\lambda'} \cdot [m']^{\mu'} \dots}{[a']^{\alpha'} \cdot [b']^{\beta'} \dots} \times \frac{1}{\sigma^n}.$$

Il s'ensuit que l'équation (18) donnant  $K_p$  s'écrira

$$(25) \quad K_p = K_a (\sigma P)^n = \frac{[l']^{\lambda'} \cdot [m']^{\mu'} \dots}{[a']^{\alpha'} \cdot [b']^{\beta'} \dots} \cdot P^n$$

égalité dans laquelle la concentration relative  $\sigma$  disparaît.

On pourra donc écrire l'équation d'équilibre d'un système particulier appar-

tenant à un système plus complexe  $K_p = K_a \cdot P^n$  en exprimant  $K_a$  au moyen des concentrations relatives que possèdent ces constituants dans l'ensemble du système, à condition de prendre pour pression  $P$  la pression totale supportée par l'ensemble du système.

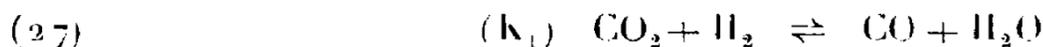
**Équilibres indépendants.** — Tous les équilibres possibles dans le mélange considéré ne sont pas, en général, indépendants; on peut parfois obtenir l'un d'eux comme résultante de deux ou plusieurs autres. Dans ce cas les fonctions  $K_p$  ne sont pas indépendantes. Soit par exemple une réaction dont la formule (1) peut s'obtenir par la combinaison de

$$\begin{array}{ll} q & \text{fois la réaction (2),} \\ r & \text{» (3),} \\ s & \text{» (4),} \end{array}$$

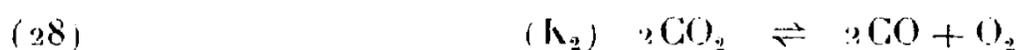
les fonctions  $K_{p,1}$ ,  $K_{p,2}$ ,  $K_{p,3}$ ,  $K_{p,4}$  sont liées par la relation

$$(26) \quad K_{p,1} = (K_{p,2})^q \cdot (K_{p,3})^r \cdot (K_{p,4})^s.$$

Ainsi la réaction



peut être considérée comme résultant de la combinaison des deux équilibres



et



l'équation chimique (27) étant égale à la demi-somme des équations (28) et (29), cette dernière étant écrite dans l'autre sens; les fonctions  $K$  seront liées par l'égalité

$$(30) \quad K_1 = (K_2)^{\frac{1}{2}} \cdot (K_3)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{ou} \quad (K_1)^2 = \frac{K_2}{K_3}.$$

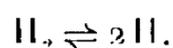
Dans le calcul des équilibres, il suffira donc de déterminer les équilibres qui sont réellement indépendants et d'effectuer les calculs pour ceux-ci seulement; par le fait même, tous les équilibres qui pourront s'en déduire se trouveront aussi calculés correctement. On les choisira de manière à simplifier les opérations matérielles. Les calculs traités dans la troisième Partie montreront des exemples de cette sorte.

### CLASSIFICATION DES ÉQUILIBRES D'APRÈS LE NOMBRE DE CONSTITUANTS.

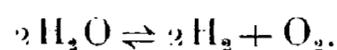
Le problème principal consiste donc à déterminer par le calcul la composition des mélanges gazeux en équilibre, connaissant leur composition globale ainsi que les valeurs des fonctions  $K'_a$  définies par la formule fondamentale (21).

La résolution de ce problème dépend du nombre des constituants de chaque équilibre. Nous classerons donc les équilibres suivant le nombre de leurs constituants (1). Nous aurons les groupes suivants :

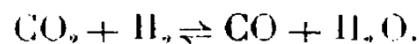
Équilibre du premier ordre, deux constituants, exemple :



Équilibre du deuxième ordre, trois constituants, exemple :



Équilibre du troisième ordre, quatre constituants, exemple :



Les équilibres des deux premiers groupes sont nombreux. Ceux du troisième groupe sont plus rares ; ils peuvent fréquemment être décomposés en équilibres des groupes précédents. Nous ne considérerons pas d'équilibres à la formation desquels prennent part plus de quatre corps ; de tels équilibres sont extrêmement rares et le plus souvent ils peuvent être décomposés en plusieurs équilibres des trois premiers groupes.

Les fonctions  $K'_a$  s'expriment au moyen des concentrations relatives des constituants des équilibres. Le calcul des concentrations à l'équilibre en fonction de  $K'_a$  nécessitera la résolution d'un ensemble formé de plusieurs systèmes

(1) Dans l'*Énergétique des réactions chimiques* (B. 1, p. 211), M. G. Urbain étudie les systèmes classés d'après leur ordre : un système du premier ordre peut être réalisé à partir d'un seul constituant ; un système du second ordre à partir de deux constituants (constituants indépendants). Un système soumis à une seule réaction comme ceux que nous schématisons mettra en présence un nombre de corps égal à son ordre augmenté d'une unité : il y a donc identité entre notre classification et celle de M. G. Urbain ; un système du premier ordre fait partie de notre premier groupe et inversement. Notre classification sera donc celle de M. G. Urbain.

d'équations du type suivant :

$$(31) \quad \begin{cases} (1) & K_a = f_1([a], [b] \dots [l], [m] \dots), \\ (2) & f_2([a], [b] \dots [l], [m] \dots) = 0, \end{cases}$$

auxquelles il faut adjoindre nécessairement :

$$(32) \quad (3) [a] + [b] + \dots + [l] + [m] + \dots = 1.$$

Les équations  $f_2(\dots) = 0$  expriment des relations entre les concentrations des corps prenant part aux équilibres considérés; elles relient les nombres de molécules des corps résultants aux nombres de molécules de corps réactants, et se déduisent directement du principe de la conservation de la matière. Il y aura autant d'équations du type (1) et (2) que d'équilibres distincts à considérer.

La résolution algébrique de tels systèmes où l'équation (1) n'est pas du premier degré, pose un problème difficile et laborieux. On est obligé de faire appel aux méthodes graphiques; la résolution graphique dépend de la possibilité de représentation plane de l'équation [1, (31)].

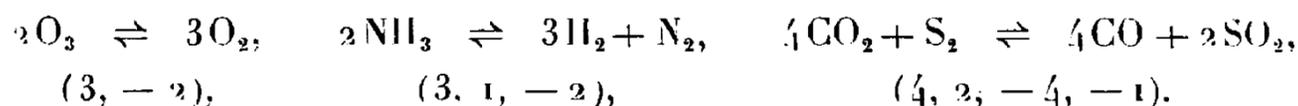
Cette représentation sera facile dans le cas de deux variables (équilibre du premier ordre); dans le cas de trois variables (équilibre de deuxième ordre), l'emploi de la représentation triangulaire, qui permet d'étudier les alliages ternaires, fournira la solution du problème; enfin, les équilibres du troisième ordre (quatre constituants) pourront être, dans certaines conditions, représentés par le diagramme carré<sup>(1)</sup>. Les équilibres formés à partir de cinq constituants échappent à toute tentative de représentation graphique. C'est pour nous une raison de plus de les écarter de notre étude.

**Notations et écriture.** — L'équation de la loi d'action de masse, telle que nous l'écrivons met au numérateur les concentrations des corps du deuxième membre, et au dénominateur celles des corps du premier membre. Dans l'expression schématique des équilibres, nous traduirons cette habitude en écrivant d'abord les coefficients des corps du deuxième membre, classés par ordre décroissant, puis ceux du premier membre, que nous ferons précéder du signe —; enfin nous enfermerons dans une parenthèse l'ensemble des nombres

---

(1) Dans le cas général, la représentation graphique des équilibres du troisième ordre ferait intervenir le tétraèdre régulier et nécessiterait l'emploi de la géométrie descriptive. L'étude de ce cas général fera l'objet d'une étude ultérieure.

ainsi écrits. Ainsi les équilibres du premier ordre, deuxième ordre, troisième ordre s'écriront schématiquement :



En raison des conventions précédemment admises (note 2, page 209), la somme des coefficients positifs placés dans la parenthèse est au moins égale à la somme des coefficients négatifs.

## DEUXIÈME PARTIE.

### LES REPRÉSENTATIONS GRAPHIQUES.

#### CHAPITRE I.

##### ÉQUILIBRES DU PREMIER ORDRE : DEUX CONSTITUANTS.

**Formules générales.** — Le type le plus simple de ces équilibres est la dissociation de l'hydrogène :  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ . C'est celui des dissociations et des formes allotropiques gazeuses. Le système (31) se réduit alors à deux équations, nous l'écrivons

$$(32) \quad \begin{cases} [a] + [b] = 1, \\ K_a = f_1([a], [b]). \end{cases}$$

L'état du système est complètement déterminé quand on connaît une des deux quantités  $[a]$  ou  $[b]$ . On peut aussi le définir au moyen du degré de dissociation  $\tau$  que nous définirons comme étant le rapport du nombre de molécules dissociées au nombre total de molécules initialement présentes. La fonction  $K_a$  peut s'exprimer en fonction du degré de dissociation :

Soit, d'une façon générale, l'équilibre schématique (A représentant l'atome du corps considéré) et dont la forme abrégée <sup>(1)</sup> est  $(r, -p)$

$$(33) \quad p\Lambda_q \rightleftharpoons r\Lambda_s \quad (2),$$

<sup>(1)</sup> Voir notations et écriture, ci-dessus, page 220.

<sup>(2)</sup> Nous supposerons  $s < q$ , donc  $r > p$ , ce qui est conforme à nos conventions.

les coefficients  $p, q, r, s$  étant nécessairement liés par la relation

$$(34) \quad pq = rs.$$

Soit  $\tau$  le coefficient de dissociation ; à l'équilibre, le système est composé de

$$\begin{array}{ll} p(1 - \tau) & \text{molécules de } \Lambda_q, \\ r\tau & \text{molécules de } \Lambda_s. \end{array}$$

Les concentrations relatives des deux constituants sont donc

$$(35) \quad \begin{cases} [a_q] = \frac{p(1 - \tau)}{r\tau + p(1 - \tau)}, \\ [a_s] = \frac{r\tau}{r\tau + p(1 - \tau)}, \end{cases}$$

et la fonction  $K_a$  relative à cet équilibre, s'exprimant par

$$(36) \quad K_a = \frac{[a_s]^r}{[a_q]^p},$$

prend la forme un peu compliquée

$$(37) \quad K_a = \frac{r^r}{p^p} \frac{\tau^r}{(1 - \tau)^p [r\tau + p(1 - \tau)]^{r-p}}.$$

On voit donc que, si les coefficients  $p, q, r, s$  sont fixés numériquement,  $K_a$  dépend uniquement de  $\tau$ . A une valeur de  $\tau$  correspond une valeur de  $K_a$ , et inversement une seule valeur de  $\tau$  correspond à une valeur déterminée de  $K_a$ .

**Classification.** — Nous classerons les équilibres du premier groupe suivant la valeur du produit constant  $pq = rs$ .

Deux exemples d'équilibres pour lesquels les deux nombres  $p$  et  $r$  sont identiques appartiennent à la même forme. De même un équilibre de schéma  $(nr, -np)$  est identique à l'équilibre  $(r, -p)$ . Nous ne devons considérer en fin de compte que les équilibres pour lesquels les nombres  $r$  et  $p$  sont premiers

entre eux. Les principaux de ces équilibres, dont nous calculerons les fonctions  $K_a$ , sont les suivants :

		Schéma.	
$pq = 2 \dots$	$1 \times 2 = 2 \times 1$	(2, -1)	
$3 \dots \dots$	$1 \times 3 = 3 \times 1$	(3, -1)	
$4 \dots \dots$	$1 \times 4 = 4 \times 1$	(4, -1)	
	$1 \times 4 = 2 \times 2$	(2, -1)	<i>voir ci-dessus</i> $pq = 2$
$6 \dots \dots$	$1 \times 6 = 2 \times 3$	(2, -1)	» $pq = 2$
	$1 \times 6 = 3 \times 2$	(3, -1)	» $pq = 3$
	$2 \times 3 = 3 \times 2$	(3, -2)	
$8 \dots \dots$	$1 \times 8 = 2 \times 4$	(2, -1)	» $pq = 2$
	$1 \times 8 = 8 \times 1$	(8, -1)	
$12 \dots \dots$	$2 \times 6 = 3 \times 4$	(3, -2)	» $pq = 6$
	$1 \times 12 = 12 \times 1$	(12, -1)	
	$3 \times 4 = 4 \times 3$	(4, -3)	

1°  $pq = 2$ , Équilibre (2, -1) (type :  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ ) :

La fonction  $K_a$  relative à cet équilibre est égale à

$$(38) \quad K_a = 4 \frac{\tau^2}{1 - \tau^2}.$$

Nous avons utilisé cette formule pour le calcul des équilibres chimiques (*voir* troisième Partie, p. 80, 95 et suiv.). Dans ces calculs nous déduisons  $\tau$  de  $K_p$  par l'intermédiaire de  $K_a$ . Nous avons dressé une table donnant par simple lecture  $\tau$  en fonction de  $K_a$  pour les valeurs de  $K_a$  comprises entre  $1 \cdot 10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^2$ . En raison de l'encombrement de cette table nous ne faisons que la citer ici, nous réservant de la donner *in extenso* dans un autre Ouvrage.

2°  $pq = 3$ , Équilibre (3, -1) ( $A_3 \rightleftharpoons 3A$ ). Ex.  $S_6 \rightleftharpoons 3S_2$  :

La fonction  $K_a$  est égale à

$$(39) \quad \frac{27\tau^3}{(1 + 2\tau)^2(1 - \tau)}.$$

3°  $pq = 4$ . Le seul équilibre *nouveau* possible est



(Les deux autres  $1 \times 4 = 2 \times 2$  et  $2 \times 2 = 4 \times 1$  étant identiques à l'équilibre étudié au paragraphe 1°)

$$(40) \quad K_a = \frac{256\tau^4}{(1 + 3\tau)^3(1 - \tau)}.$$

4°  $pq = 6$ . Les formules nouvelles possibles sont :

$$\begin{aligned} 2 \times 3 &= 3 \times 2 & (\text{exemple : l'ozone } 2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3\text{O}_2), \\ 1 \times 6 &= 6 \times 1. \end{aligned}$$

a. Équilibre  $2 \times 3 = 3 \times 2$ , schéma (3, — 2) ( $2\text{A}_3 \rightleftharpoons 3\text{A}_2$ ) :

$$(41) \quad K_a = \frac{27\tau^3}{4(1-\tau)^2(2+\tau)}.$$

b. Équilibre  $1 \times 6 = 6 \times 1$ , schéma (6, — 1) ( $\text{A}_6 \rightleftharpoons 6\text{A}$ ) :

$$(42) \quad K_a = \frac{6^6\tau^6}{(1+5\tau)^3(1-\tau)}.$$

5°  $pq = 8$ . La seule formule nouvelle possible est :  $1 \times 8 = 8 \times 1$ , schéma (8, — 1) ( $\text{A}_8 \rightleftharpoons 8\text{A}$ ) :

$$(43) \quad K_a = \frac{8^8\tau^8}{(1+7\tau)^7(1-\tau)}.$$

6°  $pq = 12$ . Les formules nouvelles possibles sont :

$$\begin{aligned} 1 \times 12 &= 12 \times 1, \\ 3 \times 4 &= 4 \times 3. \end{aligned}$$

a. Équilibre  $1 \times 12 = 12 \times 1$ , schéma (12, — 1) ( $\text{A}_{12} \rightleftharpoons 12\text{A}$ ) :

$$(44) \quad K_a = \frac{12^{12}\tau^{12}}{(1+11\tau)^{11}(1-\tau)}.$$

b. Équilibre  $3 \times 4 = 4 \times 3$ , schéma (4, — 3) ( $3\text{A}_4 \rightleftharpoons 4\text{A}_3$ ) :

$$(45) \quad K_a = \frac{4^4\tau^4}{3^3(3+\tau)(1-\tau)^3}.$$

La représentation graphique de ces formules consisterait en une série d'échelles portant deux graduations en regard, l'une portant la variable  $\tau$ , l'autre les valeurs correspondantes de la fonction  $K_a$ . Nous avons construit un tel graphique, pour calculer la dissociation de l'hydrogène [formule (38)] et nous avons voulu l'utiliser dans nos calculs d'équilibres; malgré la grandeur des échelles de  $\tau$  et de  $K_a$ , l'emploi de ce graphique ne donnait pas la précision nécessaire. C'est pourquoi nous avons laissé inachevée sa construction et utilisé à la place une table numérique beaucoup plus précise et plus maniable.

*Remarque.* — D'une manière générale, les auteurs négligent le facteur numérique  $\frac{r''}{p''}$ . En dehors du fait que la fonction  $K_a$  privée de ce facteur ne répond plus à aucune définition, l'emploi de cette fonction ainsi modifiée pour exprimer la constante  $K_p$  est une source d'incertitude et d'erreurs. Nous en montrerons un exemple frappant quand nous traiterons de formules donnant les constantes  $K_p$  des équilibres chimiques (*cf.* 32<sup>e</sup> Cahier, p. 72). Les formules que nous donnons alors tiennent compte de ce facteur indispensable.

## CHAPITRE II.

### ÉQUILIBRE DU SECOND ORDRE : TROIS CONSTITUANTS.

#### LA REPRÉSENTATION GRAPHIQUE EN COORDONNÉES TRILINÉAIRES.

**Les coordonnées trilinéaires.** — Nombreux sont les équilibres du second ordre. Ils représentent en général la dissociation de composés binaires, plus rarement ternaires.

La fonction  $K_a$  s'exprimant en fonctions de trois concentrations, il est normal de la représenter graphiquement en utilisant les coordonnées trilinéaires (B.6) <sup>(1)</sup>. Les concentrations relatives ont une somme constante égale à l'unité; la somme des distances aux trois côtés d'un point situé à l'intérieur d'un triangle équilatéral étant constante, on la prendra pour unité, et les concentrations relatives des trois constituants ( $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$ ) <sup>(2)</sup> seront alors représentées par ces trois distances.

On peut se demander comment mesurer ces distances; la propriété du triangle équilatéral relative à la somme des distances s'applique aux distances comptées aussi bien suivant des parallèles aux côtés du triangle (B. Roozeboom), que suivant des perpendiculaires à ces côtés (Gibbs). Les perpendiculaires aux côtés sont aussi faciles à déterminer que les parallèles, mais une erreur

<sup>(1)</sup> L'emploi des coordonnées trilinéaires ne change pas le degré des équations des lignes, dont la forme est analogue à celles qu'on écrit en utilisant les coordonnées rectangulaires: l'équation d'une droite est du premier degré, celle d'une conique, du deuxième degré.

<sup>(2)</sup> Voir page 210 la définition des concentrations relatives  $[a]$ .

graphique dans la détermination des perpendiculaires entraîne une erreur beaucoup plus petite sur la mesure des longueurs  $Ma$ ,  $Mb$ ,  $Mc$ , que ne le ferait la même erreur graphique dans la détermination des parallèles. Nous nous servons donc des perpendiculaires aux côtés pour mesurer les coordonnées des points tels que  $M$  (*fig. 1*).

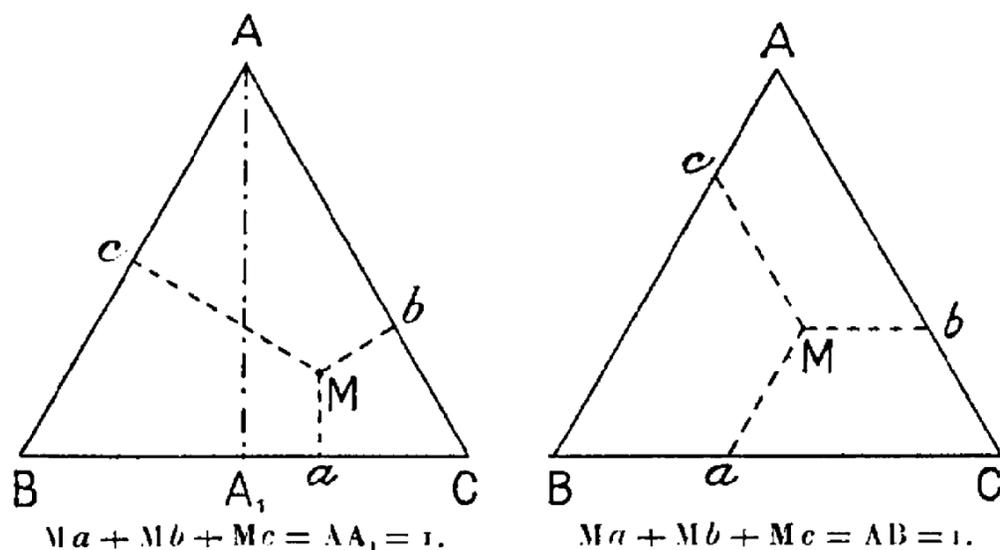
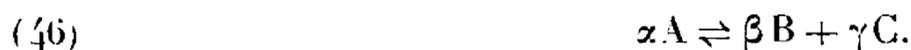


Fig. 1.

La coordonnée  $[a]$  sera représentée par la distance  $Ma$  du point  $M$  au côté opposé au sommet  $A$ ; de même  $[b] = Mb$ ,  $[c] = Mc$ . Les points  $A$ ,  $B$ ,  $C$  représentent les trois corps purs  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , et les côtés  $AB$ ,  $BC$ ,  $CA$  représentent les mélanges de deux corps seulement :  $A$  et  $B$ , ou  $B$  et  $C$ , ou bien  $C$  et  $A$ .

**Droites « isocrases » et points caractéristiques.** — Dans le cas général, la réaction d'équilibre se fait avec variation du nombre des molécules. Si l'on étudie les transformations d'une masse *déterminée* d'un mélange de composition *déterminée*, le nombre de molécules de chaque corps et le nombre total de molécules varieront avec la température et la pression du mélange. On peut se demander quelle courbe suivra le point représentant l'état du système <sup>(1)</sup> dans les transformations qu'il subira.

Convenons de représenter l'équation chimique d'équilibre par la formule <sup>(2)</sup>



<sup>(1)</sup> Il n'est nullement nécessaire de supposer le système en équilibre pour étudier le mouvement du point qui représente l'état de ce système. Il suffit de le considérer à deux instants différents sous deux aspects distincts.

<sup>(2)</sup> Nous ordonnerons le deuxième membre de l'équation de telle sorte que  $\beta \geq \gamma$ .

La contraction  $n$  définie par l'égalité (10) ayant la valeur positive ou nulle

$$(10) \quad n = \beta + \gamma - \alpha \geq 0.$$

Soient les nombres de molécules des corps en présence dans des conditions déterminées :

$$(M) \quad \begin{cases} a & \text{molécules du corps A,} \\ b & \text{» B,} \\ c & \text{» C.} \end{cases}$$

Les coordonnées  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$  du point M représentant cet état du système sont données par les quotients

$$(47) \quad \begin{cases} [a] = \frac{a}{a+b+c}, \\ [b] = \frac{b}{a+b+c}, \\ [c] = \frac{c}{a+b+c}, \end{cases}$$

que nous écrirons, pour simplifier,

$$(47 \text{ bis}) \quad [a] = \frac{a}{s}, \quad [b] = \frac{b}{s}, \quad [c] = \frac{c}{s},$$

en posant  $s = a + b + c$ .

Supposons maintenant que l'état du système change et soient  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  les nouveaux nombres de molécules en présence. Nous les obtiendrons en faisant jouer un certain nombre de fois la réaction (46), à partir des nombres initiaux de molécules. Soit  $\xi$  <sup>(1)</sup> le nombre de fois où cette réaction se sera produite dans le sens de gauche à droite. Les nouveaux nombres de molécules sont liés aux anciens par les relations

$$(48) \quad (M') \quad \begin{cases} a' = a - \alpha \xi, \\ b' = b + \beta \xi, \\ c' = c + \gamma \xi. \end{cases}$$

Le nombre total de molécules présentes sera devenu

$$s' = s + \xi(\beta + \gamma - \alpha) = s + n\xi.$$

Soit M' le point représentant ce nouvel état du système. Appelons  $x$ ,  $y$ ,  $z$  les

(1) La variable  $\xi$  a été utilisée par de nombreux auteurs sous le nom de variable chimique ou d'avancement de la réaction (B. 10).

coordonnées trilinéaires d'un point quelconque de la droite  $MM'$ , l'équation de cette droite est alors

$$(49) \quad \frac{x - [a]}{[a'] - [a]} = \frac{y - [b]}{[b'] - [b]} = \frac{z - [c]}{[c'] - [c]},$$

dans laquelle  $[a']$ ,  $[b']$ ,  $[c']$  sont les coordonnées du point  $M'$ , respectivement égales :

$$(50) \quad \begin{cases} [a'] = \frac{a'}{s'} = \frac{a - \alpha \xi}{s + \eta \xi}, \\ [b'] = \frac{b'}{s'} = \frac{b + \beta \xi}{s + \eta \xi}, \\ [c'] = \frac{c'}{s'} = \frac{c + \gamma \xi}{s + \eta \xi}. \end{cases}$$

Remplaçons dans l'équation (49) les coordonnées  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$ ,  $[a']$ ,  $[b']$ ,  $[c']$  par leurs valeurs et simplifions l'expression obtenue. Nous obtenons finalement :

$$(51) \quad \frac{x - \frac{a}{s}}{-\frac{\alpha}{n} - \frac{a}{s}} = \frac{y - \frac{b}{s}}{\frac{\beta}{n} - \frac{b}{s}} = \frac{z - \frac{c}{s}}{\frac{\gamma}{n} - \frac{c}{s}},$$

qui est l'équation de la droite  $MM'$ . Si les nombres initiaux de molécules  $a$ ,  $b$ ,  $c$  changent d'une façon quelconque, la droite  $MM'$  changera. Cependant son équation montre nettement qu'elle passera toujours par le point de coordonnées :

$$(52) \quad X_0 = -\frac{\alpha}{n}, \quad Y_0 = \frac{\beta}{n}, \quad Z_0 = \frac{\gamma}{n}.$$

Soit  $E$  le point du plan du triangle qui possède les coordonnées  $X_0$ ,  $Y_0$ ,  $Z_0$  (52). Il est extérieur au triangle  $ABC$ , puisqu'une de ces coordonnées est négative ( $X_0$ ). Nous lui donnerons le nom de *point caractéristique* de l'équation chimique (46), puisqu'il ne dépend que des coefficients de cette équation.

L'équation (51) montre donc que le point représentant l'état d'un système chimique homogène qui évolue d'une manière quelconque sans apport de matière se déplace sur une droite passant par le point  $E$ .

Il est facile de déterminer la position du point caractéristique d'une réaction chimique, sauf toutefois quand la contraction  $n$  est nulle; le point caractéristique est alors à l'infini, dans une direction qu'il est facile de trouver, en composant trois vecteurs dont la longueur sera représentée par les nombres  $-\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,

les vecteurs positifs étant portés suivant la perpendiculaire au côté et vers le sommet correspondant du triangle, les vecteurs négatifs dans le sens contraire <sup>(1)</sup> (*fig. 2*).

Nous conserverons toujours la lettre E pour désigner le point caractéristique, point de concours des droites, lieux des points représentant les états possibles des masses déterminées de mélange en équilibre, et nous conviendrons d'appeler *droite isocrase* <sup>(2)</sup> toute droite passant par le point E. Une telle

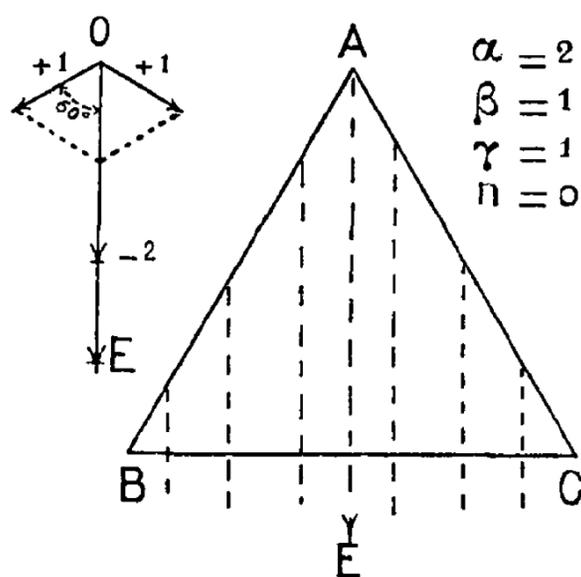


Fig. 2.

droite coupe en deux points les côtés du triangle ABC; les états représentés par ces deux points sont formés de deux constituants seulement, puisque l'une des trois coordonnées est nulle. Parmi toutes ces droites, celle qui passe par le point A représente les états successifs d'un mélange réductible au seul composant A (*voir J. É. P.*, 32<sup>e</sup> Cahier, note 1, p. 3). Elle coupe le côté BC en un point D; les coordonnées de ce point D sont alors

$$0, \quad \frac{\beta}{\beta + \gamma}, \quad \frac{\gamma}{\beta + \gamma}.$$

<sup>(1)</sup> La direction du point E est comprise dans l'angle des côtés AB, AC du triangle. Elle est nécessairement distincte de celle d'un de ces côtés; si elle était confondue avec AB, la composante  $\gamma$  serait nulle; nous n'aurions plus d'équilibre du deuxième ordre, ce ne serait même plus qu'une forme très particulière d'équilibre du premier ordre, puisque  $\beta$  serait égal à  $\alpha$ , la réaction chimique se réduisant à  $\alpha A \rightleftharpoons \alpha B$ .

<sup>(2)</sup> Isocrase de  $\tau\sigma\varsigma$  égal et  $\chi\rho\tilde{\alpha}\sigma\tilde{\zeta}$  mélange; les points de cette droite présentent en effet tous les états d'équilibre qu'on peut obtenir à partir des corps contenus dans le mélange. Il serait préférable de dire « droite des isocrases », mais nous suivrons ici l'habitude qui a remplacé le nom par l'adjectif, en disant par exemple « ligne isobare » au lieu de « ligne des isobares », plus correct.

Il divise donc la longueur BC dans le rapport

$$(53) \quad \frac{DB}{DC} = \frac{\gamma}{\beta}.$$

Le point E peut être facilement déterminé sur cette droite AD (<sup>1</sup>): il est situé à une distance de A égale à  $\frac{\beta + \gamma}{n}$  fois la longueur AD.

La droite AD représentant les transformations du système particulier formé

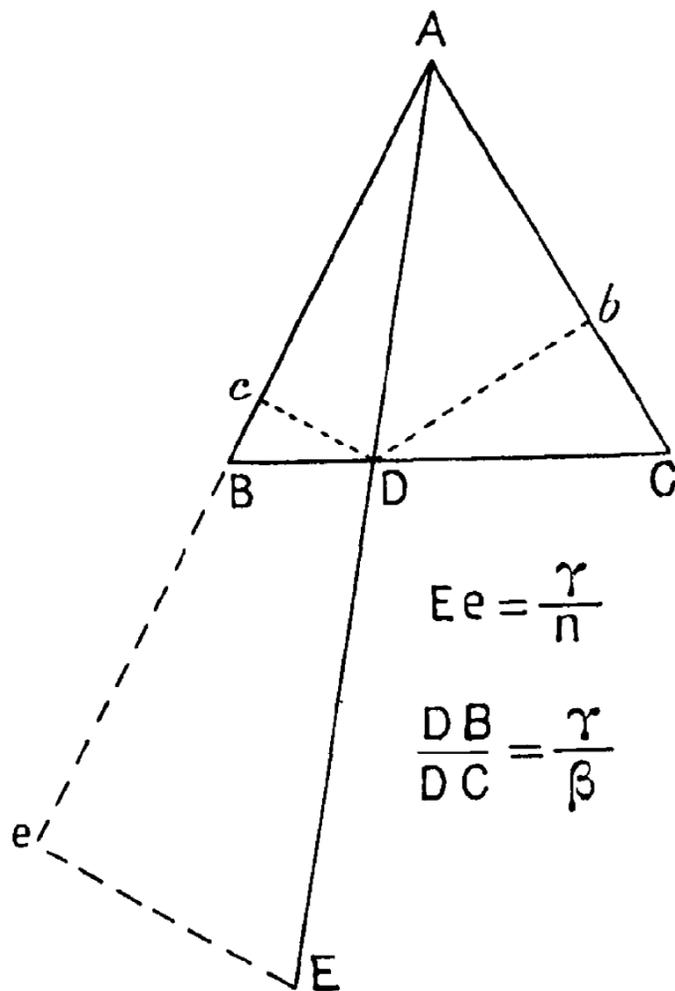


Fig. 3.

à partir du seul corps A, on peut la graduer en fonction du coefficient de dissociation  $\tau$  de ce corps, cette graduation s'obtient en général par des

(<sup>1</sup>) Les triangles semblables  $AeD$ ,  $Ae'E$  donnent en effet

$$(53 \text{ bis}) \quad \frac{AE}{AD} = \frac{eE}{eD} = \frac{\frac{\gamma}{n}}{\frac{\gamma}{\beta + \gamma}} = \frac{\beta + \gamma}{n},$$

d'où l'on déduit AE en fonction de AD (fig. 3).

méthodes graphiques simples; nous les indiquerons au sujet de chaque système de courbes.

Le report sur la droite AD d'un point représentant un état d'équilibre défini par une valeur déterminée du coefficient de dissociation  $\tau_1$ , nécessite le calcul des coordonnées en fonction de  $\tau_1$ .

Le calcul se fait en recourant à la définition même des coordonnées. Nous aurons ainsi

$$(54) \quad a = \frac{\alpha(1 - \tau_1)}{\alpha + n\tau_1}, \quad b = \frac{\beta\tau_1}{\alpha + n\tau_1}, \quad c = \frac{\gamma\tau_1}{\alpha + n\tau_1}.$$

Une isocrase « donnée » représentant les états possibles d'un mélange « donné », et d'un seul, il doit être possible de déduire la position de l'isocrase représentant immédiatement les états d'équilibre d'un mélange de la composition chimique de l'un des états de ce mélange; c'est ce que nous montrerons en effet au sujet de la variable  $e$ , dont il est question page 2 (*J. É. P.*, 32<sup>e</sup> Cahier).

*Expression de  $K_a$ . Équation générale des courbes K.* — En même temps qu'elle nous permet de représenter les variations de composition d'un système chimique, la représentation triangulaire nous permet de figurer les valeurs de la fonction  $K_a$  déduite de sa composition. La fonction  $K_a$  relative à un système dépendant de la réaction



s'écrit en effet

$$(55) \quad K_a = \frac{[b]^\beta \cdot [c]^\gamma}{[a]^\alpha}.$$

Si nous considérons les trois concentrations relatives  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$  comme les coordonnées d'un point M intérieur au triangle ABC, l'égalité (55) conduit à attribuer à ce point une valeur numérique, une *cote*, dont cette même égalité donne la valeur en fonction des concentrations relatives. Cette cote dépend donc de la position du point dans le triangle. Si le *nombre*  $K_a$  est considéré comme fixe, l'équation (55) définit un lieu de points, c'est-à-dire une courbe, et si le nombre  $K_a$  varie en demeurant positif, cette équation est celle d'une famille de courbes inscrites dans le triangle ABC. Nous donnerons à ces courbes le nom de « courbes  $K_a$  », ou pour simplifier celui de « courbes K ».

Parmi ces courbes K, deux sont des droites, le côté BC ( $[a] = 0$ ) constitue

la courbe  $K = \infty$ ; les deux côtés AB et AC constituent la courbe  $K = 0$ . Toutes les courbes, y compris cette dernière, passent par les points B( $[a] = [c] = 0$ ) et C( $[a] = [b] = 0$ ).

La représentation triangulaire nous permet donc de fixer sur un graphique le double aspect des variations de la composition chimique et de la valeur numérique de la fonction  $K_a$  (1) relatives à un système chimique. Ce double aspect se retrouvera dans l'étude et dans l'emploi des diagrammes que nous avons construits.

**Représentation sur les diagrammes des variables extérieures, température et pression.** — Avant d'aborder l'étude générale des diagrammes, on peut se demander s'il est possible de représenter sur un graphique triangulaire les deux variables extérieures, température et pression, ou du moins l'une d'elles, en utilisant une des formules suivantes :

$$(13) \text{ et } (14) \quad K_a = \frac{K_p}{(0,0821T)^n} = K_a \cdot \frac{P^n}{(0,0821T)^n} \quad [\text{voir (p. 213)}]$$

ou

$$(11) \quad K_p = K_a \cdot P^n \quad [\text{voir (p. 212)}].$$

C'est en général impossible, car les valeurs de  $K_a$  déduites des formules (14) ou (11) dépendent en général des *deux variables*, température et pression; cependant, on pourrait graduer le diagramme en valeurs de la température pour une valeur *fixe* de la pression, ou en valeurs de la pression pour une valeur *fixe* de la température, dans le cas où  $n$  n'est pas nul. Si  $n$  est nul, la pression est sans influence sur l'état d'équilibre, et le diagramme peut être gradué en fonction de  $T$ .

**Utilisation des diagrammes triangulaires pour le calcul des équilibres du second groupe.** — Si nous avons tracé le diagramme triangulaire représentant une réaction d'équilibre donnée, et placé le point caractéristique de ce

(1) L'expression de  $K_a$  en fonction du coefficient de dissociation  $\tau$  pour un mélange réductible au seul composant A est, d'après (54) et (55),

$$(55 \text{ bis}) \quad K_a = \frac{\beta^\beta \gamma^\gamma}{\alpha^\alpha} \frac{\tau^{\beta+\gamma}}{(\alpha + n\tau)^n (1 - \tau)^\alpha}$$

diagramme, nous pouvons trouver rapidement la composition à l'équilibre d'un mélange de composition globale connue, placé dans certaines conditions extérieures de température et de pression. En effet, ces conditions extérieures définissent la valeur de la constante  $K_a$ , cote de la courbe du diagramme sur laquelle doit se trouver le point représentant l'état d'équilibre cherché; d'autre part, la composition globale du mélange définit une certaine isocrase sur laquelle se trouvera aussi le point cherché : ce point est donc à l'intersection de la courbe et de l'isocrase, et ses coordonnées trilineaires fixent l'état chimique cherché du mélange en équilibre. Nous montrerons au Chapitre III de la troisième Partie des exemples simples de ce genre de calculs.

**ÉTUDE CHIMIQUE DES ÉQUILIBRES DU SECOND GROUPE.  
RECHERCHE ET CLASSIFICATION DES DIVERS TYPES D'ÉQUILIBRES  
DU SECOND GROUPE.**

**Notations.** — Nous classerons les équilibres du second groupe suivant la forme de l'équation chimique qui les représente. La détermination du type d'équilibre se fera en écrivant l'équation (46) en tenant compte des conventions déjà énoncées (*voir* notes 2, p. 209, et 2, p. 226, *voir* également p. 220). Le schéma du type sera formé par l'ensemble des coefficients de l'équation chimique, écrits dans l'ordre  $\beta, \gamma, \alpha$  en précédant le dernier du signe — et enfermant l'ensemble dans une parenthèse.

$$(56) \quad (\beta, \gamma, -\alpha).$$

**Recherche des formes possibles.** — Il peut sembler inutile de rechercher quelles sont les formes possibles d'équilibre : à tous les groupements de *trois nombres* entiers positifs  $(\beta, \gamma, \alpha)$  devraient correspondre des équilibres réels. Mais des faits chimiques rendent impossible cette correspondance. L'un d'eux est une conséquence de la loi de Gay-Lussac sur les combinaisons en volume (<sup>1</sup>) : dans la combinaison de corps gazeux, le volume du composé à

(<sup>1</sup>) Nous supposons toujours que ces calculs s'appliquent à des réactions entre corps gazeux.

l'état gazeux est au plus égal à la somme du volume des composants, ces gaz étant mesurés dans les mêmes conditions. La dissociation



ne pourra donc se faire avec diminution du nombre de molécules, ce qui s'exprime par l'inégalité

$$(57) \quad \beta + \gamma - \alpha = n \geq 0.$$

Cette considération élimine les types où la somme  $\beta + \gamma$  est inférieure à  $\alpha$  (la contraction  $n$  ne peut être que positive ou nulle).

Une autre considération va limiter le *nombre* de types possibles : c'est celle de l'atomicité des corps simples gazeux. Cette atomicité, généralement égale à 2, prend parfois aussi les valeurs 1 ou 4, mais les exemples où elle prend la valeur 3 sont extrêmement rares, pour ne pas dire inconnus.

Si le corps A est un composé binaire, ou se décompose en un corps simple et un autre composé, les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  seront tels que les nombres d'atomes contenus dans les corps A, B, C seront des multiples de l'atomicité des corps simples mis en liberté.

On pourra donc imaginer des types d'équilibre correspondant à des valeurs d'atomicité égales à 1, 2 ou 4, mais non à 3. Les schémas dans lesquels le nombre  $\alpha$  est égal à 3 pourraient donc être éliminés dans nos recherches. Cependant, comme les réactions du deuxième ordre peuvent se faire entre corps composés, nous nous garderons d'exclure totalement de notre classification les équilibres où  $\alpha$  est égal à 3. Nous énoncerons aussi les mêmes réserves pour les équilibres où  $\alpha$  serait égal à 5.

La considération de la valence limite aussi la *valeur maxima* des coefficients : l'accumulation des atomes d'un même corps sur un autre atome conduit à des édifices en général instables sous forme gazeuse : on ne pourra donc trouver de types correspondant à des équilibres réellement possibles que si les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont assez petits.

Nous avons tracé un tableau systématique des équilibres *possibles* en encadrant en traits pleins les équilibres pour lesquels la variation est négative et qui ne sauraient se présenter dans la pratique, et en encadrant en pointillé ceux qui se ramèneront à un type plus simple, les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  n'étant pas premiers entre eux.

TABLEAU II.

TABLEAU SYSTÉMATIQUE DES ÉQUILIBRES POSSIBLES.

1 1 1	
2 1 1 2 2 1	
3 1 1 3 2 1 3 3 1	
4 1 1 4 2 1 4 3 1 4 4 1	
5 1 1 5 2 1 5 3 1 5 4 1 5 5 1	
6 1 1 6 2 1 6 3 1 6 4 1 6 5 1 6 6 1	
1 1 2	1 1 3
2 1 2 2 2 2	2 1 3 2 2 3
3 1 2 3 2 2 3 3 2	3 1 3 3 2 3 3 3 3
4 1 2 4 2 2 4 3 2 4 4 2	4 1 3 4 2 3 4 3 3 4 4 3
5 1 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2	5 1 3 5 2 3 5 3 3 5 4 3 5 5 3
6 1 2 6 2 2 6 3 2 6 4 2 6 5 2 6 6 2	6 1 3 6 2 3 6 3 3 6 4 3 6 5 3 6 6 3
1 1 4	1 1 5
2 1 4 2 2 4	2 1 5 2 2 5
3 1 4 3 2 4 3 3 4	3 1 5 3 2 5 3 3 5
4 1 4 4 2 4 4 3 4 4 4 4	4 1 5 4 2 5 4 3 5 4 4 5
5 1 4 5 2 4 5 3 4 5 4 4 5 5 4	5 1 5 5 2 5 5 3 5 5 4 5 5 5 5
6 1 4 6 2 4 6 3 4 6 4 4 6 5 4 6 6 4	6 1 5 6 2 5 6 3 5 6 4 5 6 5 5 6 6 5

*Nota.* — Les coefficients de ce tableau sont écrits dans l'ordre  $\beta, \gamma, \alpha$ . Nous avons encadré en traits pleins les types d'équilibres dont la variation serait négative et en pointillé ceux qui se réduiraient à des types plus simples.

En fait, quatre types sont prépondérants :

Le type (1, 1, -1), exemple :  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ , qui représente très fréquemment la dissociation d'un corps en deux corps *composés*;

Le type (1, 1, -2), exemple :  $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ;

Le type (2, 1, -2), exemple :  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ;

Le type (3, 1, -2), exemple :  $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ .

On conçoit l'existence possible d'équilibres correspondant aux types

(2, 1, - 1)	même remarque que pour le type (1, 1, - 1)	
(4, 1, - 2)	décomposition d'un corps du type $MN_4$	
(3, 1, - 4)	»	$MNP_3$
	(M tétravalent; N, P monovalents.)	
(6, 1, - 4)	»	$MN_3$
	(M tétratome et trivalent, N diatomique monovalent.)	

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

### LISTE B.

- (1). a. G. URBAIN, *Énergétique des réactions chimiques* (Paris, Doin, 1925), p. 150 et suiv.  
 b. VÈZES, *Leçons de Chimie physique* (Paris, Vuibert, 1927), p. 400 et suiv.  
 c. NERNST, *Theoretische chemie*, 8, 10 Ed., Stuttgart. Enke, 1921, p. 521 et suiv.
- (2). . . . . E. BRINER et B. SUSZ, *J. Chim. phys.*, 28, 1931, p. 206.
- (3). a. G. RIBAUD, *C. R. Acad. Sc.*, 190, 1930, p. 369.  
 b. G. RIBAUD, *Température des flammes*. Conférence faite au Conservatoire national des Arts et Métiers (Paris, Hermann, 1930).
- (4). a. LEWIS et FRIAUF, *Am. chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3905.  
 b. JONES, LEWIS, FRIAUF et PERROTT, *Am. chem. Soc.*, 53, 1931, p. 869.  
 c. JONES, LEWIS et SEAMAN, *Am. chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3993.
- (5). . . . . P. KUBELKA et W. WENZEL, *Die Metalbörse*, 21, 1931, p. 1227, 1275, 1372 et 1421.
- (6). . . . . P. JOLIBOIS et P. MONTAGNE, *C. R. Acad. Sc.*, 187, 1928, p. 1145.
- (7). a. P. MONTAGNE, *Étude des mélanges gazeux utilisables dans la propulsion par fusées*. Mémoire (non publié) présenté en 1930 à la Société astronomique de France pour l'attribution du prix international d'Astronautique, ou prix Rep-Hirsch.  
 b. P. MONTAGNE, *C. R. Acad. Sc.*, 192, 1931, p. 677 et 882.  
 c. P. MONTAGNE, *C. R. Acad. Sc.*, 196, 1933, p. 928.
- (8). . . . . BONHOEFFER et REICHARDT, *Zeit. phys. Ch. (A)*, 139, 1929, p. 75.
- (9). . . . . R. ESNAULT-PELTERIE, *L'Astronautique* (Paris, 1930), Chap. IV, p. 130 et suiv.
- (10). a. E. JOUGUET, *Mécanique des explosifs* (Paris, Doin, 1917), p. 17.  
 b. DE DONDER, *Leçons de Thermodynamique et de Chimie physique* (Paris, Gauthier-Villars, 1920), p. 117.  
 c. VAN LERBERGHE, *Calcul des affinités physico-chimiques* (Paris, Gauthier-Villars, 1931), p. 5 et suiv.

(A suivre.)