

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

PUBLIÉ  
PAR LE CONSEIL D'INSTRUCTION  
DE CET ÉTABLISSEMENT

---

II<sup>e</sup> SÉRIE. — TRENTE DEUXIÈME CAHIER

---



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

—  
1934



# JOURNAL

DE

## L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

---

---

### CALCUL NUMÉRIQUE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

EN

### PHASE HOMOGÈNE

APPLICATION A L'ÉTUDE THÉORIQUE DES COMBUSTIONS

PAR M. PIERRE MONTAGNE.

(Suite.)

---

#### ÉTUDE GÉOMÉTRIQUE GÉNÉRALE DES DIAGRAMMES TRIANGULAIRES.

L'étude géométrique qui va suivre comprend surtout l'exposé des méthodes de détermination des courbes par points, le tracé des tangentes et des inflexions, qui présentent un caractère de généralité s'étendant aux différents graphiques que l'on peut avoir à construire. Les cinq exemples que nous traiterons ensuite montreront l'application de ces principes généraux. Le plan de l'étude particulière de chacun des diagrammes étant le suivant, nous épuiserons successivement les paragraphes intéressants.

1° Détermination du point caractéristique.

2° Graduation des côtés AB, AC et BC en fonction de  $e$  pour le tracé immédiat des isocrases. Graduation des côtés AB, AC en fonction de  $k$  et  $l$ .

3° Graduation de AD en fonction du coefficient de dissociation. Graduation en fonction de  $K_a$ .

4° Méthodes de détermination des courbes par points. Détermination de la tangente au point courant.

5° Détermination des tangentes aux courbes en B et en C.

6° Détermination par le calcul de la coordonnée  $z$  ou  $y$  d'un point situé au voisinage des côtés AB ou AC.

7° Singularités du diagramme. Remarques accessoires.

8° Tracé des courbes. Description du graphique tracé.

Dans cette étude, nous simplifierons l'écriture en remplaçant les coordonnées  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$  par les lettres  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , étant bien entendu qu'elles représentent des coordonnées trilineaires et que la condition  $x + y + z = 1$  demeure toujours remplie.

**Graduation des côtés en fonction de  $e$ ,  $k$ ,  $l$ .** — La graduation des côtés indiqués au 2° doit permettre le tracé des « droites isocrases » sans qu'il soit nécessaire de placer le point E sur le graphique. Ceci serait d'ailleurs assez difficile, attendu que les diagrammes triangulaires que nous avons construits ont en général une hauteur de 1<sup>m</sup>. Nous avons adopté, pour tracer ces droites,

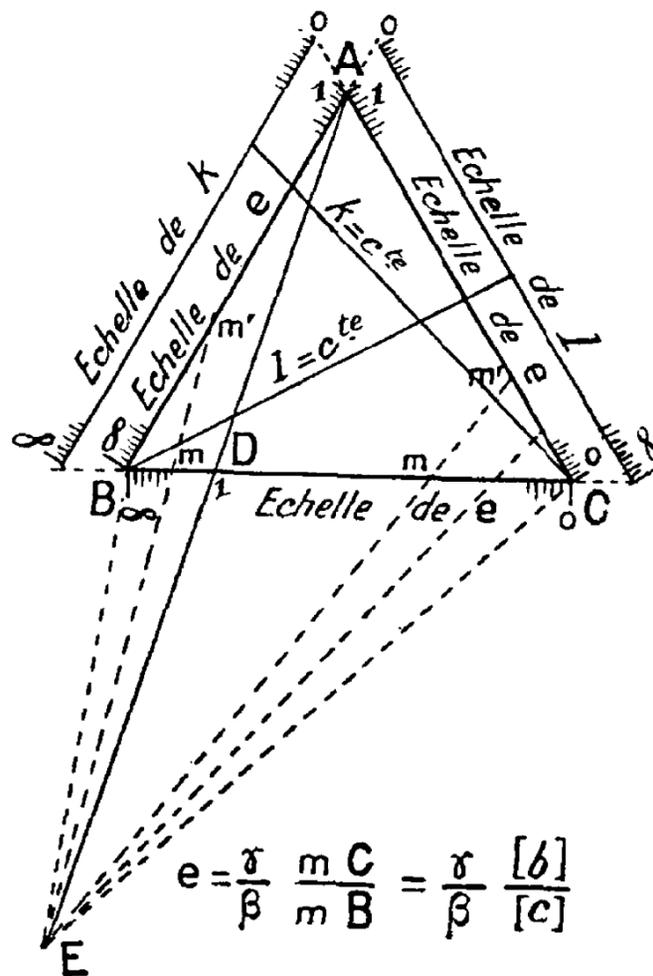


Fig. 4.

la convention suivante : chaque « droite isocrase » portera la cote  $e$  définie par le rapport (fig. 4)

$$(58) \quad e = \frac{mC}{mB} \times \frac{\gamma}{\beta} = \frac{\gamma}{\beta} \frac{[b]}{[c]},$$



Ces rapports sont aussi les rapports des distances des points situés sur AB ou AC aux sommets A, B et C. Ces graduations ont leur zéro au point A, et les valeurs de  $k$  ou  $l$  augmentent quand on s'éloigne de A. Elles sont identiques pour tous les diagrammes. Une droite isocrase cotée  $e$  rencontre l'un des côtés (*fig. 4*) AB ou AC en un point  $m'$ . On peut se demander quelle relation existe entre la cote  $e$  de la droite  $mE$  et la cote  $k$  ou  $l$  du point  $m'$  ( $k$  si  $m'$  est situé sur AB,  $l$  s'il se trouve sur AC); les formules générales (61) résolvent le problème

$$(61) \quad \begin{cases} k = \frac{\beta}{\alpha} (e - 1) & (e > 1), \\ l = \frac{\gamma}{\alpha} \left( \frac{1}{e} - 1 \right) & (e < 1). \end{cases}$$

On les obtient en cherchant les coordonnées trilineaires de  $m'$ , point d'intersection de la droite  $mE$  avec AB ou AC et en calculant les rapports  $k = \frac{y}{x}$  ou  $l = \frac{z}{x}$ .

Les formules (60) et (61) montrent que les graduations de AB ou AC en valeurs de  $k$  ou  $l$  sont homographiques, comme la graduation de BC en valeurs de  $e$ . La figure 4 montre l'ensemble de ces graduations. (Pour le tracé, voir note page 21.)

D'une façon générale, nous avons adopté, pour les différents équilibres que nous avons construits, la convention suivante (voir *fig. 4*) : l'échelle bordant les côtés du triangle est graduée en valeurs de  $e$ , et pour les valeurs de  $e$  supérieures à 10 en valeurs de l'inverse de  $e$  ( $\varepsilon$ ). Les graduations qui sont situées sur les parallèles aux côtés AB et AC les plus voisines de ces côtés représentent les valeurs de  $k$  ou  $l$  pour AB ou AC [les segments de ces parallèles, pour lesquels  $k$  ou  $l$  seraient supérieurs à 10, sont gradués en fonction des inverses de ces quantités ( $\alpha$  ou  $\lambda$ )]; la seconde graduation de BC et les autres graduations, situées sur des parallèles aux côtés AB ou AC plus éloignées du triangle, sont des graduations de construction qui seront décrites dans chaque cas particulier.

**Graduation de AD en fonction du coefficient de dissociation  $\tau$ .** — La relation entre le coefficient de dissociation et les coordonnées du point représentant le produit de la dissociation du corps A est homographique [voir formules (54)]; aussi est-il possible de graduer la droite AD qui porte ces points en fonction du

---

l'inverse de la cote  $k$  ou  $l$ . Nous en parlerons au paragraphe « singularités des courbes », page 15.

coefficient de dissociation, et ceci par projection d'une échelle métrique convenablement située. Sur une droite passant par A, portons en AA' une échelle métrique de longueur 1 (fig. 5); le centre de projection U s'obtiendra en pre-

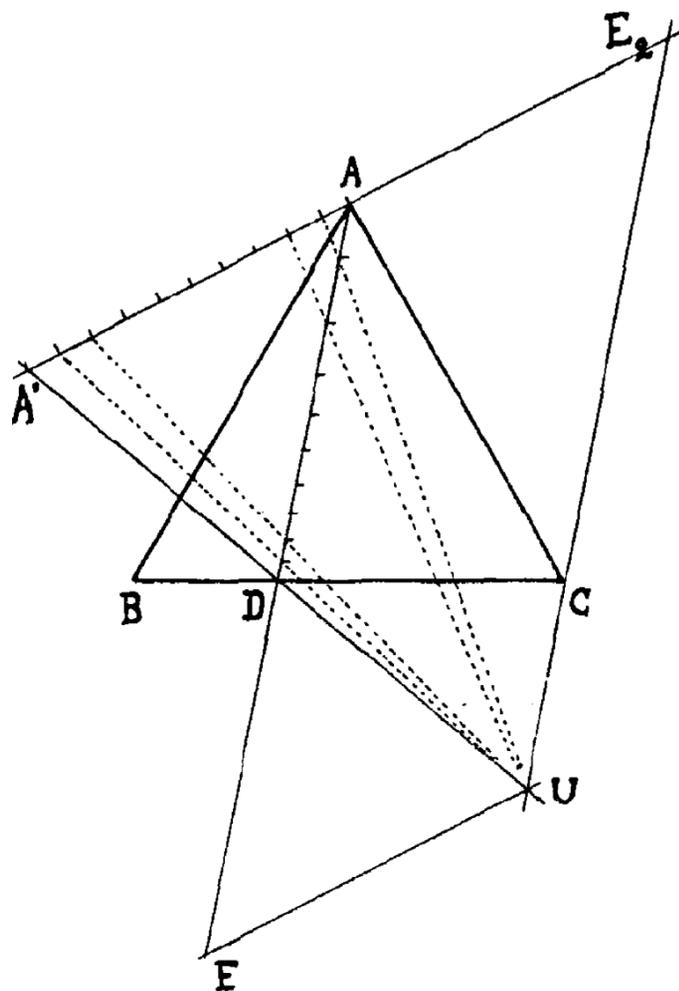


Fig. 5.

nant l'intersection de deux rayons homologues de l'homographie. Nous prendrons pour rayons homologues : 1° la droite A'D, qui joint les points de cote 1 des graduations métrique et homographique; 2° la parallèle à AD menée par U : elle joint ce point au point à l'infini de la graduation homographique portée par AD. Son intersection E<sub>2</sub> avec le support AA' de la graduation métrique correspond à ce point à l'infini : sa cote est la valeur de  $\tau$  rendant infinie la coordonnée  $x$  d'un point situé sur AD. Cette coordonnée  $x$  est donnée par

$$(62) \quad x = \frac{x(1-\tau)}{\alpha + n\tau} = \frac{1-\tau}{1 + \frac{n}{x}\tau}.$$

La valeur de  $\tau$  rendant  $x$  infini est

$$(63) \quad \tau = -\frac{x}{n}.$$

Sur le prolongement de AA', portons une longueur AE<sub>2</sub> égale à  $\frac{x}{n}$  fois AA', et par E<sub>2</sub>, menons la parallèle à AD; le point d'intersection U de cette parallèle et de A'D est le centre de projection cherché; il se trouve sur A'D à une

distance de D égale à  $\frac{\alpha}{n}$  fois la longueur A'D

$$(64) \quad DU = \frac{\alpha}{n} DA'.$$

Remarquons en passant que DE est également  $\frac{\alpha}{n}$  fois la longueur AD; les triangles AA'D, EUD étant semblables, EU est parallèle à AA'.

L'échelle métrique AA' peut occuper une situation quelconque : A' peut être sur AB; on peut aussi reporter cette échelle sur la hauteur AH issue du

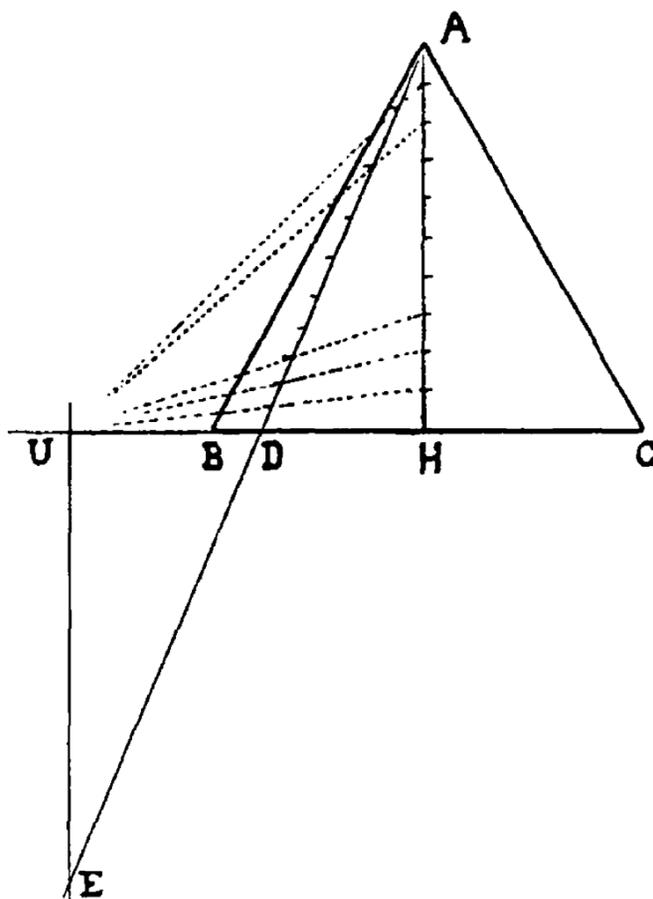


Fig. 6.

point A (*fig. 6*); le rayon A'D devient alors le côté BC; le point U se trouve à une distance de D égal à  $\frac{\alpha}{n}$  fois la longueur HD; or, le point D divise BC dans le rapport

$$(65) \quad \frac{DC}{DB} = \frac{\beta}{\gamma},$$

$$DH = \frac{1}{2}(DC - DB) = \frac{\beta - \gamma}{2(\beta + \gamma)} BC;$$

La longueur

$$(66) \quad UH = UD + DH = \left(1 + \frac{\alpha}{n}\right) DH = \frac{\beta - \gamma}{2n} BC.$$

On pourra donc construire le point U (*fig. 6*) dans l'un ou l'autre des cas particuliers, la formule (64) permettant, en outre, de le déterminer avec facilité dans tous les autres cas (*fig. 5*).

**Détermination des courbes par points.** — Plusieurs méthodes s'offrent à nous. Elles utilisent des droites cotées parallèles ou convergentes vers les sommets du triangle et choisies de manière que la cote de leurs points d'intersection se déduise facilement de leur cote propre.

La première méthode, toute intuitive, fait appel à la forme même de l'équation

$$(55) \quad K_n = \frac{y^\beta z^\gamma}{x^\alpha},$$

dont on cherche à décomposer le second membre en deux facteurs, chacun de ces facteurs représentant un élément géométrique facile à déterminer. Si l'un des nombres  $\beta$  ou  $\gamma$  est égal à  $\alpha$ , la décomposition sera

$$(67) \quad \frac{y^\alpha}{x^\alpha} z^\gamma = K \quad (\text{en supposant } \alpha = \beta).$$

Le premier facteur représente des droites issues de C, la graduation située sur AB est donnée par

$$(68) \quad m \wedge = \frac{\sqrt[\alpha]{k}}{1 + \sqrt[\alpha]{k}} AB$$

( $k$  étant le rapport des deux coordonnées  $y$  et  $x$  du point  $m'$  d'intersection de AB et de la droite issue de C). Le second facteur représente des parallèles à AB. Les points d'une courbe cotée  $K$  seront obtenus par l'intersection de couples de droites issues de C et de parallèles à AB, dont les cotes  $\eta$  et  $\zeta$  données par les équations

$$(69) \quad \frac{y^\alpha}{x^\alpha} = k^\alpha = \eta, \quad \text{et} \quad z^\gamma = \zeta$$

sont telles que

$$\eta \times \zeta = K.$$

Une semblable décomposition en deux facteurs ne peut se produire que si l'un des nombres  $\beta$  ou  $\gamma$  est égal à  $\alpha$ , ou si la variation  $n$  est nulle puisque la somme  $\beta + \gamma$  est alors égale à  $\alpha$  (auquel cas les deux facteurs représentent des droites issues de B et de C).

Cette méthode simple permet de situer les points des courbes sur des droites issues d'un des sommets B ou C, chaque droite portant un seul point appartenant à une courbe donnée. Mais elle ne s'applique que dans un nombre de cas relativement restreint.

La généralisation de cette méthode se fait de la manière suivante :

Projetons, au moyen d'une droite passant, par exemple, par le point C, le point M( $x, y, z$ ) sur AB en  $m_1$  (*fig. 7*). Soient ( $x', y', 0$ ) les coordonnées de  $m_1$  ;

posons

$$(70) \quad \varpi' = \frac{y'^{\beta}}{x'^{\alpha}}.$$

Les coordonnées  $x'$  et  $y'$  se déduisent de  $x, y, z$ , d'après la formule

$$(71) \quad \begin{cases} x' = \frac{x}{1-z}, \\ y' = \frac{y}{1-z}, \end{cases}$$

et la fonction  $\varpi'$  de la fonction correspondante

$$(72) \quad \varpi = \frac{y^{\beta}}{x^{\alpha}},$$

par la formule

$$(73) \quad \varpi = \varpi' (1-z)^{\beta-\alpha}.$$

L'équation (55) définissant les courbes  $K$  représentant l'équilibre  $(\beta, \gamma, -\alpha)$  s'écrit donc

$$(74) \quad K = \varpi' (1-z)^{\beta-\alpha} z^{\gamma}.$$

Le second membre de l'équation peut être décomposé en deux facteurs : le

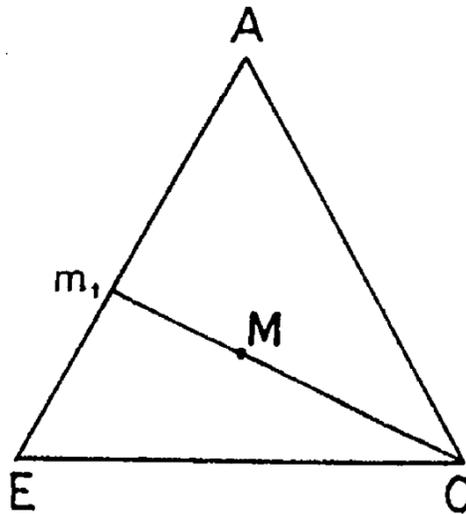


Fig. 7.

premier facteur,  $(\varpi')$  (70), représente des droites tournant autour de C; le second,

$$(75) \quad (1-z)^{\beta-\alpha} z^{\gamma} = \rho,$$

représente une ou deux droites parallèles à AB. Les points d'une courbe cotée  $K$  seront obtenus par l'intersection de droites telles que le produit des cotes  $\varpi'$  et  $\rho$  soit constant et égal à  $K$ .

On aurait pu choisir des droites issues de B,

$$(76) \quad \frac{z'^{\gamma}}{x'^{\alpha}} = \mu';$$

il s'y adjoint alors des parallèles à AC.

$$(77) \quad y^\beta(1-y)^{\gamma-\alpha} = \nu$$

et la détermination des points se fait de la même manière que ci-dessus.

Le calcul du graphique se ramène à la détermination de deux graduations :  $\varphi$  et  $\varpi'$  ou  $\nu$  et  $\mu'$ . Les graduations  $\varpi'$  ou  $\mu'$  qui s'expriment en fonction de deux coordonnées ne dépendent en réalité que d'une seule puisque la somme  $x' + y'$  ou  $x' + z'$  est égale à l'unité. [Les opérations sont particulièrement simples dans les cas où les expressions

$$z^\gamma(1-z)^{\beta-\alpha} = \rho \quad \text{ou} \quad y^\beta(1-y)^{\gamma-\alpha} = \nu,$$

ordonnées par rapport à  $z$  ou  $y$ , sont du second degré.] Mais, quelles que soient les valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , on ne trouvera jamais plus de *deux* droites correspondant à une même valeur de la cote  $\varphi$  ou  $\nu$ ; nous ne trouverons donc jamais, sur les droites  $\varpi'$  ou  $\mu'$  plus de deux points portant la même cote K. (Les cas  $\beta = \alpha$  ou  $\gamma = \alpha$ , traités précédemment, apparaissent bien ici comme des cas particuliers où cette méthode se simplifie.)

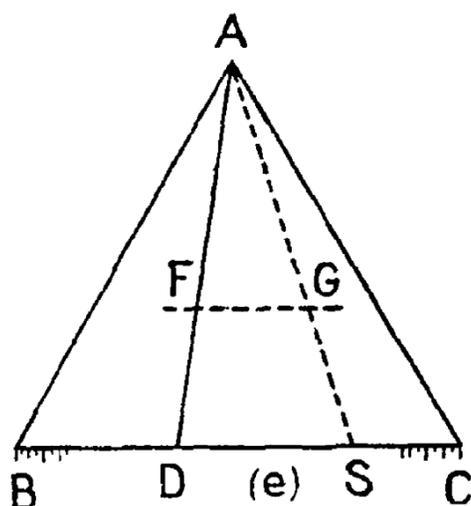


Fig. 8.

La troisième méthode utilise des droites issues du sommet A (*fig. 8*). Supposons la droite AD graduée en valeurs de K (<sup>1</sup>), et cherchons la relation existant entre la cote  $K_1$  d'un point F de AD et la cote  $K_2$  d'un point G situé à l'intersection d'une droite variable AS (<sup>2</sup>) (le point S ayant sur BC la cote  $e$ ) et de la parallèle à BC menée par le point F. Le calcul montre que le quotient  $\frac{K_2}{K_1} = t$  est indépendant de la cote  $K_1$  du point F choisi sur AD; il ne dépend que

(<sup>1</sup>) Voir formule (55 bis) l'expression de  $K_a$  en fonction de  $\tau$ . Pour simplifier nous avons, dans cette étude, fait disparaître l'indice inférieur de  $K_a$ .

(<sup>2</sup>) Une telle droite ne coupe chaque courbe K qu'en un seul point : sur cette droite, le

de la position du point S sur BC, position qui peut être définie par sa cote  $e$ . On a, en effet,

$$(78) \quad t = e^\beta \left[ \frac{\beta + \gamma}{\beta e + \gamma} \right]^{\beta + \gamma}.$$

On pourra donc déterminer par le calcul les cotes  $e$  des points S tels que les cotes des points situés sur les droites AS soient dans des rapports simples avec les cotes des points de la droite AD situés à la même distance qu'eux de BC. Les différents points d'une même courbe de cote K s'obtiendront en choisissant des couples de points S auxquels correspond un rapport de réduction  $t$  et de points F cotés  $K_1$ , tels que le produit  $t \times K_1$  soit constant et égal à K :

$$(79) \quad t \times K_1 = k.$$

On prendra ensuite pour chaque couple de points S et F l'intersection de AS avec la parallèle à BC menée par F.

L'emploi de cette méthode exige d'une part la graduation de BC en valeurs de  $t$  définie par l'équation (75), et d'autre part, la graduation de AD en valeurs de K. Cette dernière peut se faire graphiquement, en utilisant une table de valeurs de K en fonction du coefficient de dissociation  $\tau$  [on verra au sujet du diagramme (2.1-2), p. 31, la méthode qu'il convient d'employer], ou par le calcul. Ce calcul exige la résolution de l'équation en  $\tau$  [équation (55 bis)]

$$(80) \quad \frac{\tau^{\beta + \gamma}}{(1 - \tau)^\alpha (\alpha + n\tau)^\mu} = \frac{\alpha^\alpha}{\beta^\beta \gamma^\gamma} K,$$

de degré égal à la somme  $\beta + \gamma$ , et ceci pour de nombreuses valeurs de K. La

rapport  $\frac{y}{z}$  est constant; les coordonnées d'un point M seront les solutions positives du système

$$\frac{y}{z} = \zeta, \quad x + y + z = 1, \quad y^\beta z^\gamma = K x^\alpha.$$

L'élimination de  $y$  et de  $z$  donne l'équation suivante :

$$(81) \quad (1 - x)^{\beta + \gamma} = \frac{(1 + \zeta)^{\beta + \gamma}}{\zeta^\gamma} K x^\alpha.$$

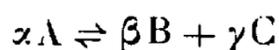
Le coefficient de  $x^\alpha$  étant essentiellement positif, cette équation n'admet qu'une seule racine comprise entre 0 et 1.

graduation de BC en valeurs de  $t$  exigera aussi la résolution d'une équation de degré  $\beta + \gamma$  en  $e$  et également pour un grand nombre de valeurs de  $t$ ; cette équation (78) admet toujours deux racines pour chaque valeur positive de  $t$  intérieure à l'unité : l'une,  $e_1$ , est inférieure à 1 ; l'autre,  $e_2$ , lui est supérieure. Des nomogrammes, faciles à construire, abrègent grandement cette résolution.

La comparaison des deux dernières méthodes montre que si la dernière est plus générale, elle conduit à des calculs beaucoup plus longs. D'autre part, elle ne permet de tracer avec précision les courbes que dans la portion ADC du triangle ABC. Lorsque la droite AD est beaucoup plus près de AB que de AC, la graduation de BC en valeurs de  $e$  est très resserrée, et il est difficile de placer avec précision les nombreuses racines de l'équation (75) supérieures à l'unité. On pourrait alors chercher à utiliser l'inverse de  $e$ ,  $\varepsilon = \frac{1}{e}$ . L'équation à résoudre serait alors

$$(82) \quad \varepsilon^\gamma \left( \frac{\beta + \gamma}{\beta + \gamma\varepsilon} \right)^{\beta + \gamma} = t.$$

le report de la graduation calculée serait rendu plus facile mais le calcul des valeurs de  $\varepsilon$  correspondant à une valeur choisie pour  $t$  ne s'en trouverait nullement simplifié. Nous verrons dans l'étude des cinq diagrammes correspondant aux formes les plus fréquentes de l'équation chimique



des exemples d'application de ces diverses méthodes.

**Tangente au point courant.** — La détermination de la tangente en un point se fera en utilisant l'équation de la courbe rendue homogène

$$(83) \quad f(x) \equiv K x^\alpha (x + y + z)^\alpha - y^\beta z^\gamma = 0,$$

et l'on prendra l'intersection de la tangente avec les côtés AB ou AC du triangle. Les points d'intersection  $t_1$  ou  $t_3$  seront définis par leur cote  $k$  ou  $l$  [voir équation (60)] :

$$(84) \quad k = - \frac{f'_x}{f'_y}, \quad l = - \frac{f'_x}{f'_z},$$

où  $f'_x, f'_y, f'_z$  désignent, suivant l'habitude, les premières dérivées partielles de la fonction  $f$  par rapport à  $x, y$  et  $z$ .

Si  $n$  n'est pas nul,

$$(85) \quad \left\{ \begin{array}{l} k_{t_1} = -\frac{y}{x} \frac{\left(x + \frac{\alpha}{n}\right)}{\left(y - \frac{\beta}{n}\right)}, \\ l_{t_3} = -\frac{z}{x} \frac{\left(x + \frac{\alpha}{n}\right)}{\left(z - \frac{\gamma}{n}\right)}. \end{array} \right.$$

Les premiers facteurs figurant dans ces deux expressions ne sont autres que les rapports  $k$  et  $l$  des coordonnées des points de contact. On les obtient immédiatement en traçant les droites  $CM(k)$  et  $BM(l)$ . Les seconds facteurs sont les

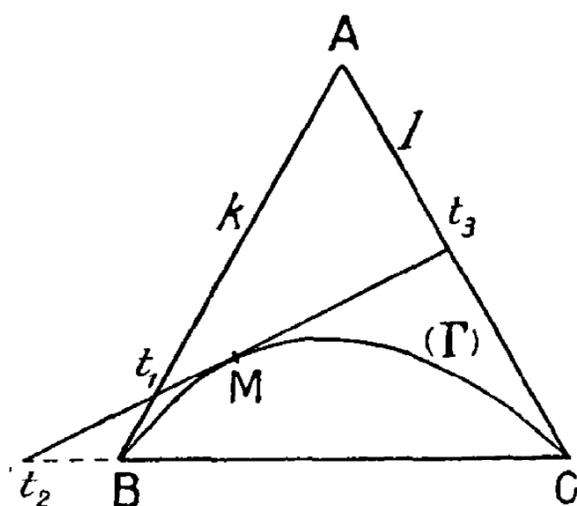


Fig. 9.

rapports des coordonnées  $X, Y, Z$  du point  $M$  après transport de l'origine des coordonnées au point caractéristique  $E$  du diagramme considéré <sup>(1)</sup>.

Si  $n$  est nul, les coordonnées  $k_{t_1}, l_{t_3}$  se réduisent à

$$(86) \quad \left\{ \begin{array}{l} k_{t_1} = \frac{\alpha}{\beta} \frac{y}{x} = \frac{\alpha}{\beta} k_M, \\ l_{t_3} = \frac{\alpha}{\gamma} \frac{z}{x} = \frac{\alpha}{\gamma} l_M. \end{array} \right.$$

La connaissance de deux seulement des coordonnées d'un point suffit pour déterminer ce point sans ambiguïté; nous pouvons, par exemple, prendre pour

<sup>(1)</sup> La somme de ces nouvelles coordonnées est nulle. Les nouvelles coordonnées sont alors

$$(87) \quad X = x + \frac{\alpha}{n}, \quad Y = y - \frac{\beta}{n}, \quad Z = z - \frac{\gamma}{n}.$$

Le point caractéristique  $E$  peut donc être considéré comme étant l'origine des coordonnées relatives au diagramme étudié.

coordonnées :  $x$  et la cote  $k_M$  ou  $l_M$  de l'une des deux droites CM ou BM. La tangente à la courbe qui passe par M sera bien définie si l'on connaît ces deux coordonnées. Nous avons tracé (*fig. 10*) un nomogramme donnant les cotes  $k_t$  ou  $l_t$  de la tangente en un point de coordonnées  $x$  et  $k_M$  ou  $l_M$ . On obtient cette cote en joignant les points

$$\frac{n}{\alpha} x \quad \text{et} \quad \frac{\alpha}{\beta} k_M \quad \text{ou} \quad \frac{\alpha}{\gamma} l_M,$$

portés par les deux échelles parallèles; l'intersection de la droite ainsi définie avec l'échelle transverse donne la cote cherchée. L'échelle transverse est graduée en valeur de l'inverse de la cote  $k_t$  ou  $l_t$  pour les valeurs de ces coordonnées supérieures à 10, ce qui permet de tracer les tangentes voisines des sommets B ou C (<sup>1</sup>).

Si le nombre  $n$  est nul, le graphique devient inutile, les formules (87) donnant immédiatement la solution du problème.

**Tangentes aux points B et C.** — La tangente en B sera commune et ce sera BA si  $\gamma < \alpha$ .

Les tangentes seront distinctes si  $\gamma = \alpha$ .

Elles seront confondues avec BC si  $\gamma > \alpha$ .

La tangente en C sera CA, tangente commune, si  $\beta < \alpha$ .

Elles seront distinctes si  $\beta = \alpha$ .

Elles seront confondues avec CB si  $\beta > \alpha$ .

**Calcul d'une coordonnée au voisinage des côtés AC ou AB.** — Il est parfois difficile de déterminer graphiquement avec précision la coordonnée  $y$  ou  $z$  d'un point qui se trouve très voisin des côtés AC ou AB; on peut alors songer à les calculer en utilisant les valeurs des rapports  $\frac{y}{x} = k$  ou  $\frac{z}{x} = l$ , en même temps que l'équation du système de courbes. Un point tel que M (*fig. 11*) est déterminé par une isocrase cotée  $e'$ ; le point  $m'$ , intersection de EM avec AB, est coté  $k'$  (sur AB); le point  $m$ , intersection de CM avec AB a pour cote (sur AB)  $k$ , rapport des coordonnées  $y$  et  $x$  du point M.

Ces deux cotes,  $k$  et  $k'$ , sont liées par la relation

$$(88) \quad (nz - \gamma)(k' - k) = z(k' + 1)(\alpha k + \beta).$$

---

(<sup>1</sup>) Les tangentes aux points des courbes situées sur l'isocrase principale AD sont toujours parallèles à BC.

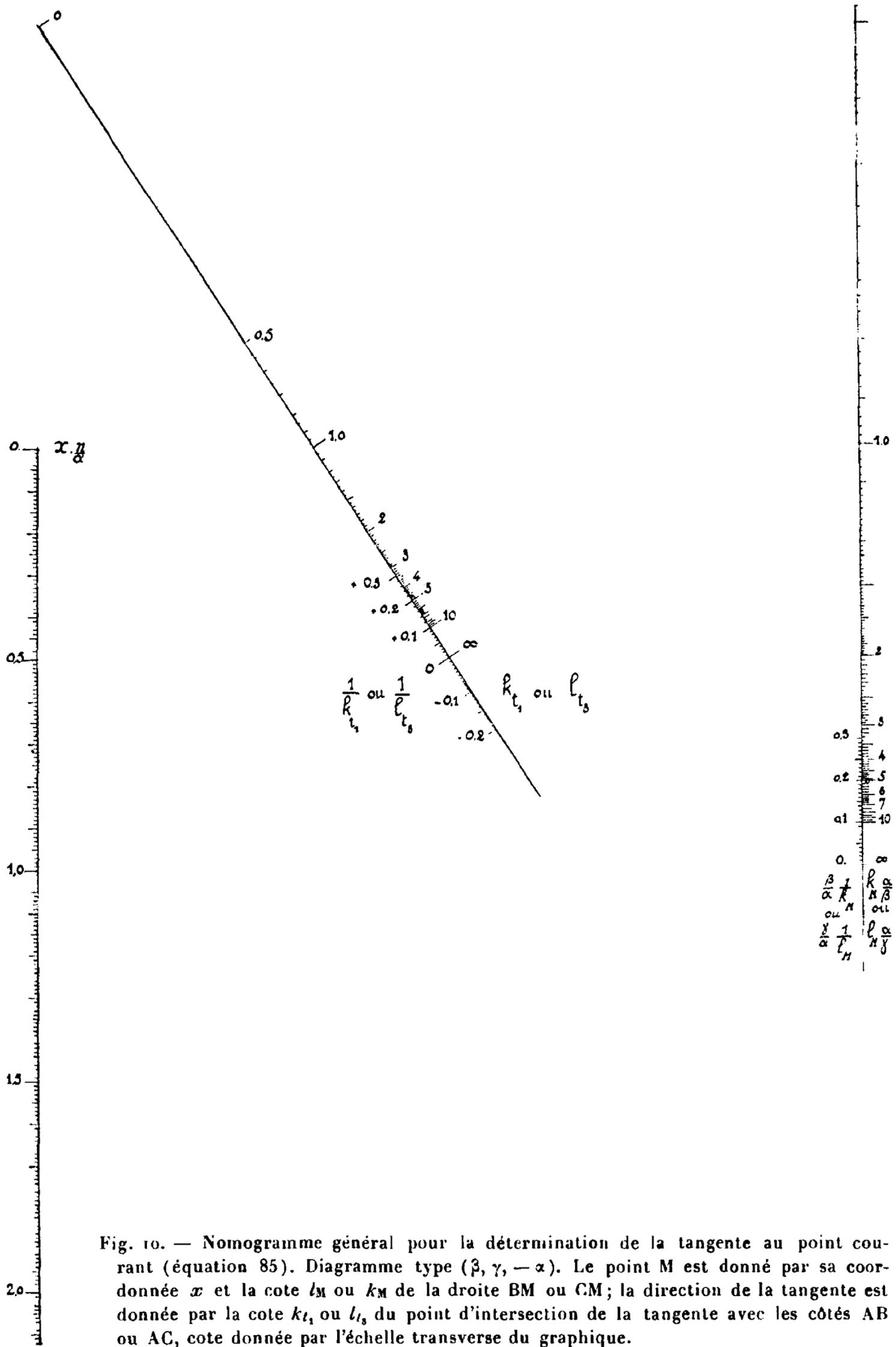


Fig. 10. — Nomogramme général pour la détermination de la tangente au point courant (équation 85). Diagramme type  $(\beta, \gamma, -\alpha)$ . Le point M est donné par sa coordonnée  $x$  et la cote  $l_M$  ou  $k_M$  de la droite BM ou CM; la direction de la tangente est donnée par la cote  $k_t$  ou  $l_t$ , du point d'intersection de la tangente avec les côtés AB ou AC, cote donnée par l'échelle transverse du graphique.

Si le point  $M$ , au lieu de se trouver dans la portion  $ABD$  du triangle  $ABC$ , se trouve dans la portion  $ADC$  (fig. 12), les coordonnées  $k$  et  $k'$  seraient rem-

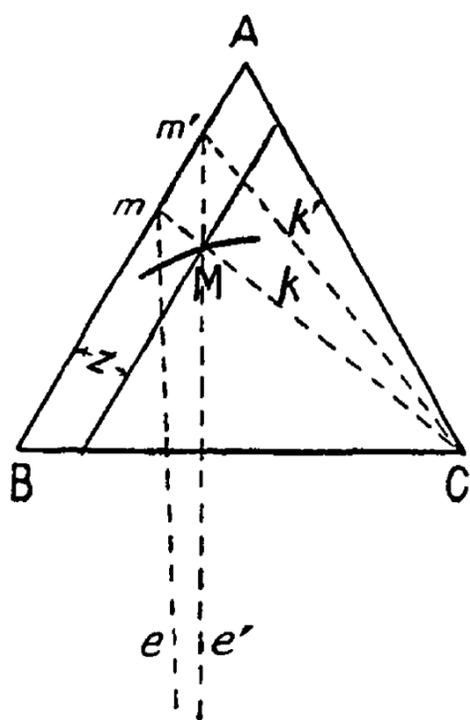


Fig. 11.

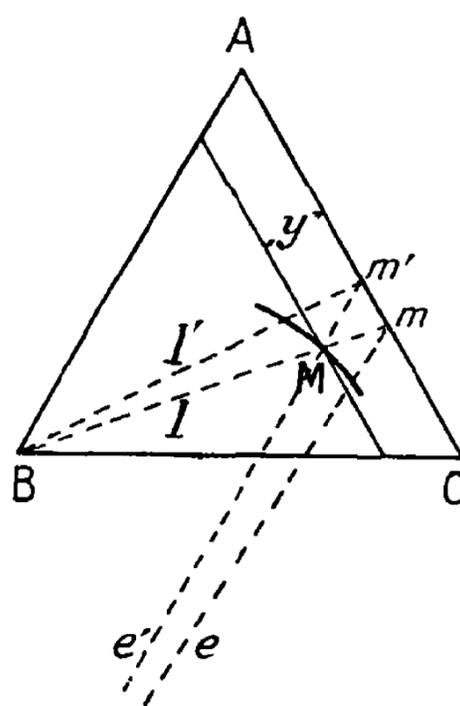


Fig. 12.

placées par  $l$  et  $l'$ , rapports des coordonnées  $\frac{z}{x}$  des points  $M$  ou  $m'$ , et la relation (88) prend la forme

$$(89) \quad (ny - \beta)(l' - l) = y(l' + 1)(\alpha l + \gamma).$$

l'ensemble des relations entre  $k$ ,  $k'$ , ou  $l$ ,  $l'$  et la coordonnée cherchée (88) ou (89), entre  $k$  ou  $l$  et  $e$  (61), joint à l'équation des courbes  $K$  (55) permettra le calcul de la coordonnée  $z$  ou  $y$  par approximations successives; un exemple de ce genre de calculs est donné plus loin. [Étude du diagramme (1, 1, -2).]

**Singularités des courbes. Inflexions. Droites d'inflexion.** — Les formules que nous avons données (85) pour la détermination des tangentes en un point  $(x, y, z)$  montrent que, dans certains cas, les tangentes passent par les sommets  $B$  ou  $C$ ; les cotes  $k_t$  ou  $l_t$  deviennent infinies quand le point de contact se trouve sur les droites  $y = \frac{\beta}{n}$  ou  $z = \frac{\gamma}{n}$ .

Si ces droites, qui sont les parallèles aux côtés  $AC$  ou  $AB$  menées par le point caractéristique, coupent le triangle de référence  $ABC$ , les tangentes aux points situés sur ces droites passeront par les sommets  $B$  ou  $C$ . Ces droites rencontreront le triangle si  $\beta < n$  ou  $\gamma < n$ , c'est-à-dire si  $\gamma > \alpha$  ou  $\beta > \alpha$ .

Dans ces cas, la tangente en  $B$  ou  $C$  aux courbes considérées sera le côté  $BC$  lui-même; les courbes, qui, au voisinage de  $AD$ , sont concaves vers  $BC$ , devront

donc présenter une inflexion pour pouvoir devenir finalement tangentes au côté BC.

Nous déterminerons le lieu des points d'inflexion en cherchant sur chaque courbe le lieu des points pour lequel les cotes  $k_i$  ou  $l_i$  (cote du point d'intersection de la tangente avec les prolongements des côtés AB ou AC) sont maxima (elles doivent devenir négatives pour qu'il y ait inflexion); la résolution du système général

$$(90) \quad \left\{ \begin{array}{l} dk_i = 0 \quad \text{ou} \quad dl_i = 0 \quad [\text{voir (83) et (84)}], \\ \frac{y^\beta z^\gamma}{x^\alpha} = K, \\ x + y + z = 1 \end{array} \right.$$

donne l'équation du lieu cherché; ce sont deux droites passant par le point caractéristique du diagramme. Leur équation rapportée aux axes obliques EZ, EX parallèles à BC et BA menées par le point E est

$$(91) \quad \gamma(\beta - \alpha) X^2 - 2\alpha\gamma XZ - \alpha(\beta + \gamma) Z^2 = 0,$$

le coefficient angulaire  $\varphi = \frac{X}{Z}$  (1) de ces droites est racine de l'équation

$$(92) \quad \gamma(\beta - \alpha) \varphi^2 - 2\alpha\gamma \varphi - \alpha(\beta + \gamma) = 0.$$

Soient  $El_1$ ,  $El_2$  ces deux droites,  $\varphi''$  et  $\varphi'$  leurs coefficients angulaires ( $\varphi'' > 0$ ,  $\varphi' < 0$ ); les portions de ces droites intérieures au triangle de référence sont les lieux des points d'inflexion des courbes étudiées (ces droites peuvent être extérieures aux triangles :  $El_1$  coupe le triangle si  $\alpha < \beta$ ,  $El_2$  si  $\alpha < \gamma$ ).

Pour un point M situé sur la portion d'une de ces droites,  $El_1$  par exemple, intérieure au triangle de référence, la coordonnée du point d'intersection de la tangente d'inflexion avec le prolongement du côté AC est donnée d'après (85) par

$$(85) \quad l_i = -\frac{z}{x} \frac{x + \frac{\alpha}{n}}{z - \frac{\gamma}{n}}.$$

Le second facteur est justement le coefficient angulaire  $\varphi'' = \frac{X}{Z}$  de la droite  $El_1$

(1) Ce coefficient angulaire n'est nullement égal à la tangente de l'angle  $ZEl = \psi$  : on a en effet

$$(93) \quad \text{tang } \psi = \frac{\varphi \sqrt{3}}{2 + \varphi}.$$

rapportée aux axes EZ, EX. Le premier facteur est la coordonnée  $l_M = \frac{z}{x}$  du point de contact M, quotient des coordonnées trilineaires que nous utilisons ici.

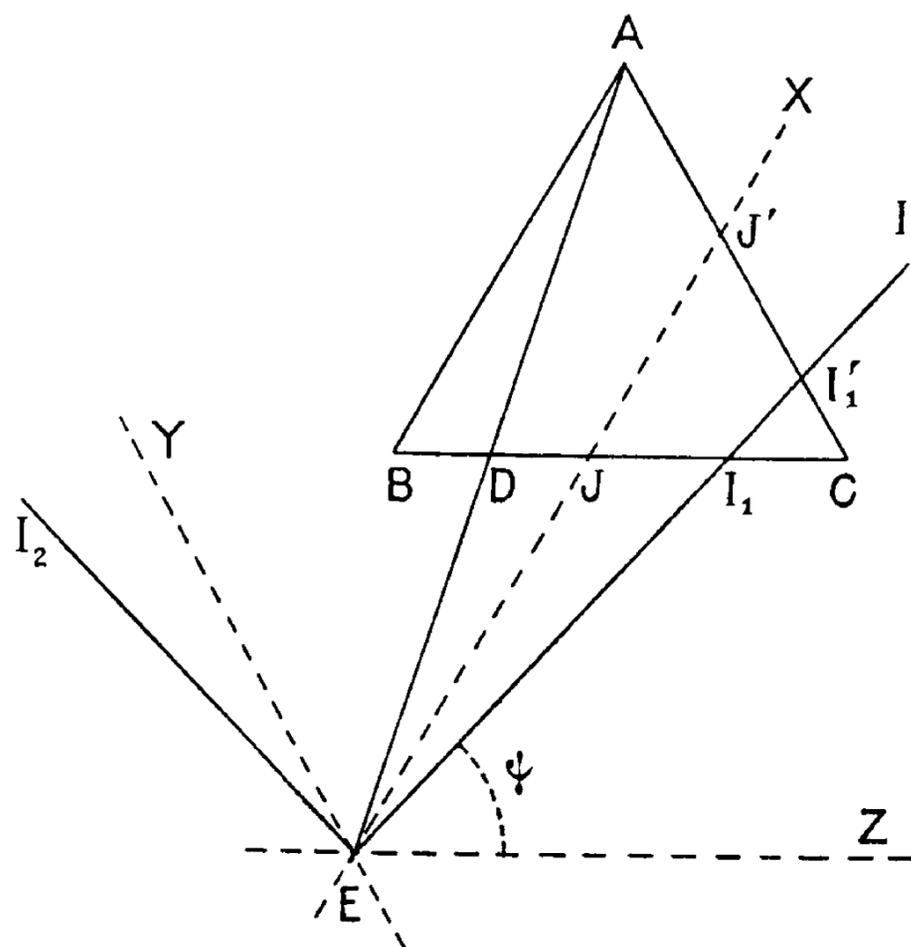


Fig. 13.

Les tangentes d'inflexion sont donc déterminées par les cotes  $k_{\Theta_1}, l_{\Theta_3}$  (<sup>1</sup>),

$$(94) \quad \begin{cases} k_{\Theta_1} = + k_M \varphi', \\ l_{\Theta_3} = - l_M \varphi'', \end{cases}$$

de leurs points d'intersection avec les prolongements des côtés AB ou AC. La position extrême des points  $\Theta$  sur ces prolongements s'obtient en prenant pour point de contact de la tangente d'inflexion les points d'intersection des droites  $EI_1, EI_2$  avec les côtés AB et AC eux-mêmes. Sa cote  $k_{R_1}$  ou  $l_{R_3}$ , qui limite la graduation du prolongement de AB ou de AC, est donnée par l'équation

$$(95) \quad k_{R_1} = \frac{1 + \frac{\alpha}{n} + \frac{\gamma}{n} \varphi'}{-\frac{\alpha}{n \varphi'} - \frac{\gamma}{n}}, \quad l_{R_3} = - \frac{1 + \frac{\alpha}{n} + \frac{\gamma}{n} \varphi''}{1 - \frac{\alpha}{n \varphi''} - \frac{\gamma}{n}}.$$

(<sup>1</sup>) Le prolongement du côté AC (ou AB) étant gradué en valeur de  $\frac{1}{l} = \lambda$  (ou  $\frac{1}{k} = z$ ), ainsi que la portion  $CI'_1$  du côté AC, les relations (94) deviennent alors

$$(96) \quad \lambda_{\Theta_3} = \frac{1}{l_{\Theta_3}} = - \frac{1}{l_M} \cdot \frac{1}{\varphi''} = - \lambda_M \cdot \frac{1}{\varphi''} \quad \text{ou} \quad z_{\Theta_1} = \frac{1}{k_{\Theta_1}} = \frac{1}{k_M} \cdot \frac{1}{\varphi'} = z_M \cdot \frac{1}{\varphi'}.$$

dans laquelle  $\varphi$  est racine de l'équation (92). La racine positive  $\varphi''$  donne  $l_R$ , auquel cas la fraction est affectée du signe —, la racine négative  $\varphi'$  donne  $k_R$ , sans changement de signe.

**Forme des diagrammes.** — La forme des diagrammes dépendant uniquement des coefficients  $\alpha, \beta, \gamma$ , et le point caractéristique E étant également déterminé quand on connaît ces trois quantités, nous pouvons donc déduire la forme générale des courbes de la position du point E dans le plan du triangle ABC. Nous avons vu que les lieux des points des courbes pour lesquels les tangentes passent par les sommets B ou C sont les parallèles aux côtés AC ou AB menées

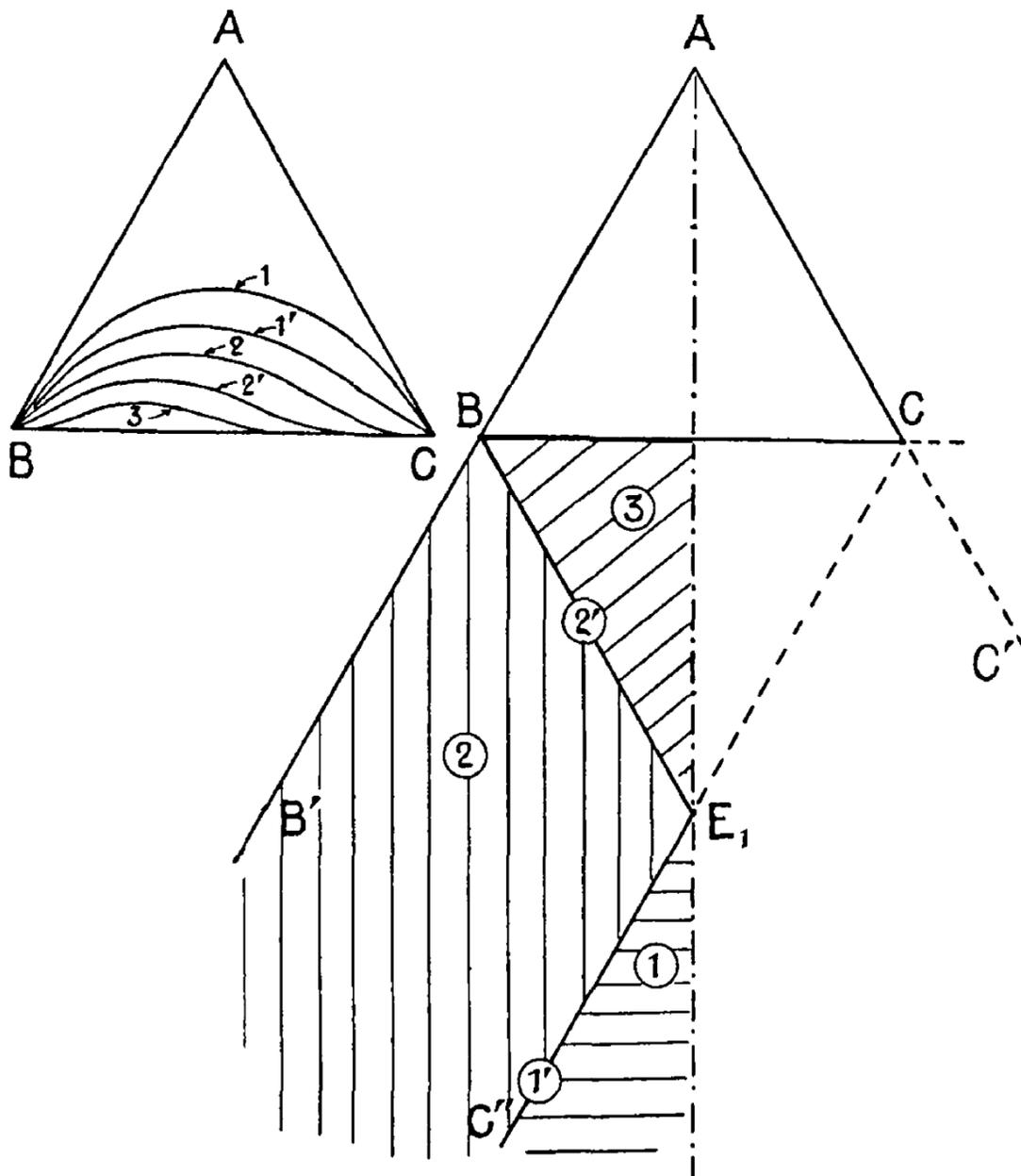


Fig. 14.

par le point caractéristique E. Si donc, pour certaines positions de E, ces droites coupent les côtés du triangle, les courbes présenteront des inflexions. Le point E se déplaçant dans l'angle (AB, AC), en dehors du côté BC, cette partie du plan peut être décomposée en plusieurs régions, dans lesquelles les diagrammes con-

serveront la même forme; comme d'autre part nous avons convenu de nommer  $\beta$  le plus grand des deux coefficients ou numériques  $\beta$  ou  $\gamma$  de l'équation chimique



le point E se trouvera nécessairement dans la moitié gauche de la région qu'il peut occuper. Nous aurons ainsi les régions suivantes, pour lesquelles les courbes offriront les particularités

Région du plan.	Tangente en B.	Tangente en C.	Formes des courbes.
Région 1.....	BA	CA	1
Droite C'E <sub>1</sub> .....	BA	distinctes	1'
Région 2.....	BA	CB	2
Droite BE <sub>1</sub> .....	distinctes	CB	2'
Région 3.....	BC	CB	3

La figure (*fig.* 14) montre les cinq formes possibles de courbes.

**Tracé des courbes.** — Les graphiques que nous avons construits sont inscrits dans des triangles équilatéraux de 1<sup>m</sup> de hauteur, soit 1<sup>m</sup>, 157 =  $\frac{2^m}{\sqrt{3}}$  de côté.

La détermination des points d'une courbe de cote donnée ne présente, en général, aucune difficulté (les exemples qui suivent sont l'application des principes qui ont été donnés antérieurement). La jonction des points ainsi déterminés et le tracé de la courbe continue peuvent au contraire présenter quelques difficultés. Pour les diminuer autant que possible il est avantageux de procéder comme il suit : les courbes tracées auront des cotes décroissantes; la première courbe sera voisine de la droite CB; les courbes suivantes s'écarteront de plus en plus de cette droite. Le nombre de points déterminés pour les diverses courbes sera variable suivant leur forme et la région du triangle où elles passent. Les singularités des courbes seront déterminées avec soin : tangente d'inflexion et point d'inflexion; les tangentes d'inflexion seront tracées au crayon sur une assez grande longueur de chaque côté du point d'inflexion; on tracera également les tangentes parallèles à BC aux points d'intersection des courbes avec la droite AD.

Il n'est nullement nécessaire de déterminer les points d'une courbe et de la tracer tout entière avant de déterminer les points de la courbe voisine : au contraire, il est avantageux de déterminer tous les points utiles d'une série de courbes, puis d'effectuer ensuite la jonction de ces points : en procédant comme

nous l'avons dit, traçant successivement des courbes de plus en plus éloignées du côté CB, les points devant être réunis par un trait continu de la courbe à tracer sont toujours les plus voisins de celle qui vient d'être obtenue et leur jonction se fait sans qu'il soit à aucun moment utile de les coter.

Il est clair que les courbes ne doivent pas toutes être tracées jusqu'aux sommets B et C. Elles sont interrompues à des distances de ces sommets variables avec la forme du nombre de leur cote. Seules sont tracées en entier les courbes dont la cote est une puissance entière de 10 (sauf toutefois pour les valeurs très faibles des cotes, où les courbes voisines du sommet A se confondent rapidement avec les côtés AB ou AC). Nous donnerons pour chaque graphique tracé les indications permettant de retrouver facilement les cotes des courbes.

#### ÉTUDE PARTICULIÈRE ET CONSTRUCTION DES DIAGRAMMES DES PRINCIPAUX TYPES (1).

1° TYPE (1.1.—1). — Équation

$$(97) \quad \frac{y^2}{x} = K, \quad (n=1).$$

Cette équation représente une famille d'hyperboles ayant pour axe de symétrie la droite AD (*fig.* 15).

I. Le point caractéristique E relatif à cette famille de courbes est le point symétrique de A par rapport à D, le point D étant au milieu de BC.

II. Les droites isocrases coupent les côtés AB et AC en des points  $m'$  et CB en des points  $m$  et graduent ainsi les côtés en fonctions de  $k$ ,  $l$ ,  $e$  [*voir* définition de  $k$ ,  $l$ ,  $e$  et formules (58) et (60) et ci-après, formule (98)].

$$\begin{array}{llll} \text{CB} & \text{gradué en valeurs de } e = \frac{mC}{mB} & \text{en croissant de C en B,} \\ \text{AB} & \text{»} & k = \frac{m'A}{m'B} & \text{» de A en B,} \\ \text{AC} & \text{»} & l = \frac{m'A}{m'C} & \text{» de A en C.} \end{array}$$

Ces graduations sont homographiques; on peut les obtenir facilement par

---

(1) Voir page 1 le plan de l'étude particulière de chaque diagramme. Les chiffres romains placés en tête des divers paragraphes renvoient aux titres de ce plan d'étude.

projection d'échelle métrique (1). On remarquera l'identité des trois gradua-

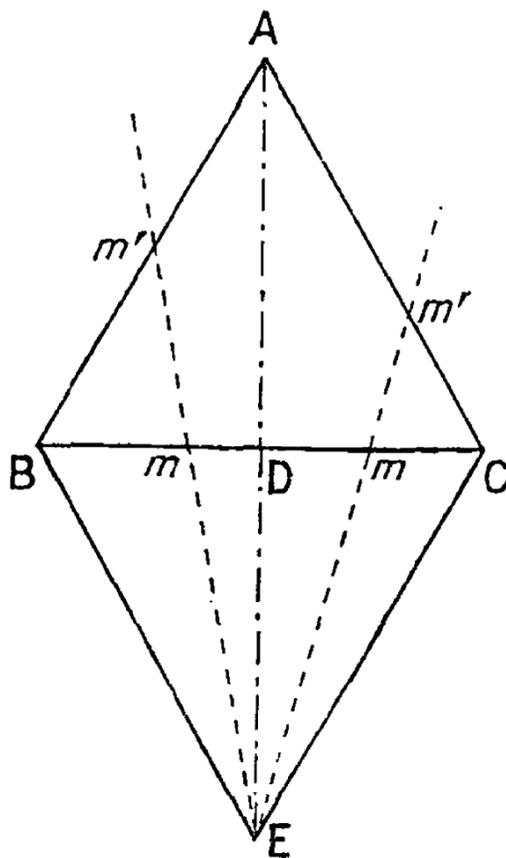


Fig. 15.

tions : il suffira d'en déterminer une et de la reporter sur les deux autres côtés.

---

(1) Nous rappelons qu'on obtient le centre de projection en cherchant le point de ren-

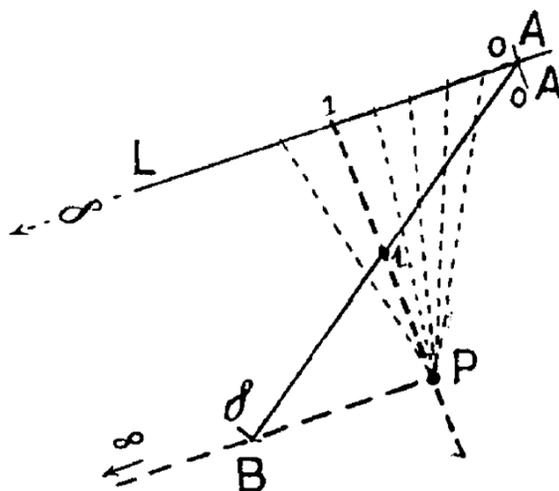


Fig. 16.

contre de deux rayons joignant des points de même cote, situés l'un sur une échelle métrique, l'autre sur l'échelle transformée, le point d'intersection des droites supportant ces deux échelles ayant même cote sur chacune de ces échelles. Pour graduer AB nous joindrons les rayons de cote 1, ∞ (les points o, 1, ∞, sur AB étant respectivement A, le milieu de AB et B). La droite AL, qui supporte l'échelle métrique, a une direction quelconque par rapport à AB, le point A ayant la cote 0 sur chaque échelle (fig. 16).

Les cotes  $k$  et  $l$  des points  $m'$ , cotes portées sur les parallèles aux côtés AB et AC, sont liées aux valeurs de  $e$  par les relations suivantes définissant les

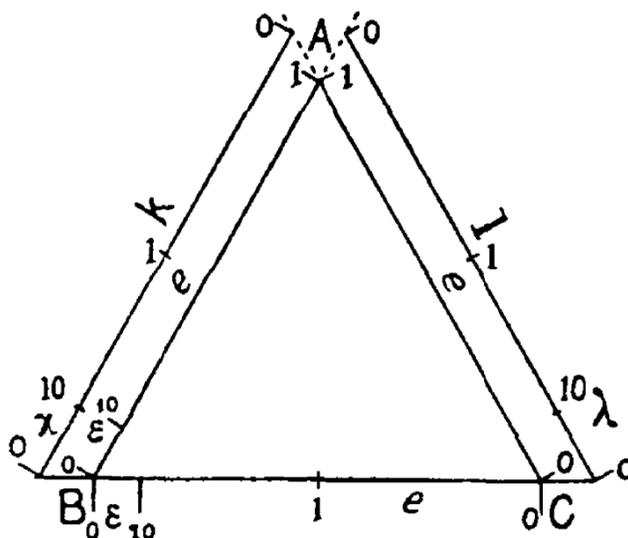


Fig. 17.

droites isocrases passant par ces points  $m'$  :

$$(98) \quad \begin{cases} k = e - 1, \\ l = \frac{1}{e} - 1. \end{cases}$$

Ces deux formules se déduisent des formules (61) en donnant aux quantités  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $n$ , la valeur commune 1. Les cotes  $e$  s'expriment simplement en fonction de la coordonnée  $x$  des points de AB ou AC : sur AC,  $e = x$ , et sur AB,  $e = \frac{1}{x}$ .

Les graduations bordant immédiatement les côtés du triangle de référence déterminent les isocrases; les deux graduations identiques tracées sur des parallèles aux côtés AB et AC sont celles de  $k$  et  $l$  (fig. 17).

III. La définition du coefficient de dissociation  $\tau$  du corps A (voir *J. É. P.*, 31<sup>e</sup> Cahier, page 231), permet de graduer AD en fonction de  $\tau$  : la coordonnée  $x$  d'un point représentant les produits de dissociation du corps A se déduit immédiatement de la composition du mélange : ce mélange est formé en effet de

$$\begin{array}{ll} 1 - \tau & \text{molécules de A,} \\ \tau & \text{» B,} \\ \tau & \text{» C.} \end{array}$$

$$(99) \quad x = [a] = \frac{1 - \tau}{1 + \tau}.$$

On en déduit

$$(100) \quad \tau = \frac{1 - x}{1 + x},$$

division homographique facile à obtenir par projection sur AD d'une échelle

métrique reportée en  $AA'$ , sur le côté  $AB$  par exemple; le centre de projection  $U$  sera sur le prolongement de  $AD$ , au point symétrique de  $A'$  par rapport à  $D$  (*fig. 18*).

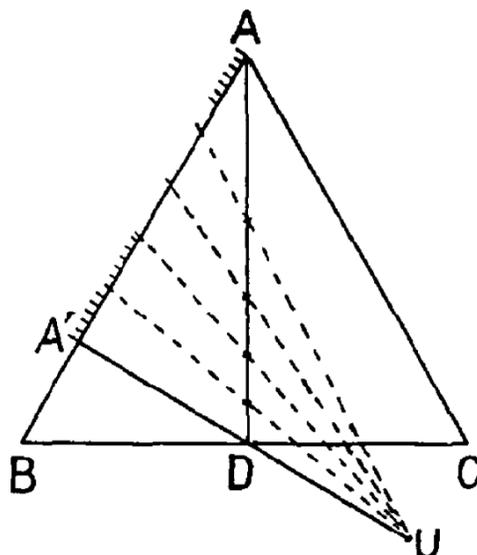


Fig. 18.

IV. La forme de l'équation de la famille de courbes donne deux procédés pour obtenir les points d'une courbe quelconque de la famille : le premier membre de l'équation peut se décomposer en deux facteurs de deux manières différentes :

$$\frac{y}{r} = k_1, \text{ droite tournant autour de } C \quad \text{et} \quad z = z_1, \text{ parallèle à } AB;$$

ou bien

$$\frac{z}{x} = l_1, \text{ droite tournant autour de } B \quad \text{et} \quad y = y_1, \text{ parallèle à } AC.$$

Les points d'une même courbe de cote  $K_1$  s'obtiendront en donnant à  $k_1$  et  $z_1$ , ou bien à  $l_1$  et  $y_1$ , des couples de valeurs dont le produit constant sera égal à  $K_1$  :

$$(101) \quad k_1 z_1 = l_1 y_1 = K_1.$$

Les graduations  $\frac{y}{x} = k$  ou  $\frac{z}{x} = l$  sont limitées aux valeurs de l'argument inférieures à 10. Au delà de 10, ce sont les inverses  $\lambda = \frac{1}{k}$  et  $\alpha = \frac{1}{l}$  qui sont portés sur les graduations; soient  $b_1$  et  $c_1$  (*fig. 19*) les points portant la cote  $l = 10$  et  $k = 10$ . Les points situés dans les triangles  $Bc_1C$  et  $Cb_1B$  s'obtiendront en associant les valeurs de  $x$  et  $z$  ou de  $\lambda$  et  $y$  dont le quotient sera constant et

égal à  $K_1$ ,

$$(102) \quad \frac{z}{x} = K_1 \quad \text{ou} \quad \frac{y}{\lambda} = K_1.$$

La tangente au point courant  $M$ , de cote  $x$  et situé sur une droite issue de  $C$

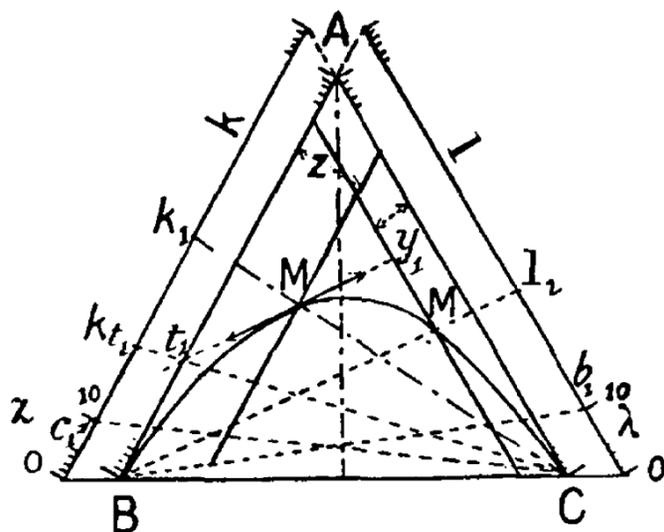


Fig. 19.

ou  $B$  cotée  $k_M$  ou  $l_M$  est déterminée par le point  $M$  et la cote  $k_{t_1}$  ou  $l_{t_1}$  du point d'intersection de cette tangente avec  $AB$  ou  $AC$ ; cette cote s'obtiendra sur le nomogramme (*fig. 10*) en joignant les points :  $x$  (échelle de gauche) et  $k_M$  ou  $l_M$  (échelle de droite) : l'intersection de cette droite et de l'échelle transverse donne la cote  $k_{t_1}$  ou  $l_{t_1}$ ; le report de ce point est rendu un peu plus délicat par suite du renvoi de la graduation  $k$  ou  $l$  sur des parallèles aux côtés du triangle; il suffira de prendre l'intersection des droites  $\frac{y}{x} = k_{t_1}$  ou  $\frac{z}{x} = l_{t_1}$  avec les côtés eux-mêmes pour obtenir les intersections des tangentes cherchées avec ces côtés.

Les cotes de ces points sont :

$$(103) \quad k_{t_1} = \frac{y}{x} \frac{1+x}{1-y}, \quad l_{t_1} = \frac{z}{x} \frac{1+x}{1-z}.$$

V. Les tangentes en  $B$  et  $C$  aux différentes courbes sont distinctes : ce sont les droites  $\frac{z}{x} = K$  ou  $\frac{y}{x} = K$ ; on les obtient en donnant aux coordonnées  $y$  ou  $z$  la valeur 1 dans l'équation générale de ces courbes (97).

VI. Il est facile de calculer les coordonnées  $y$  ou  $z$  d'un point trop voisin des côtés  $AC$  ou  $AB$  pour que la mesure de la distance à ce côté soit précise. Soit à calculer, par exemple, la coordonnée  $z$ ; la formule (88) appliquée à cet exemple donne, en tenant compte de la première équation (98),

$$(104) \quad \frac{z}{1-z} = \frac{1}{e'} - \frac{1}{e}, \quad \text{soit} \quad \frac{z}{1-z} = \frac{1}{k'+1} - \frac{1}{k+1},$$

Le point M dont on cherche la coordonnée  $z$ , est à l'intersection d'une courbe cotée  $K_1$ , et d'une isocrase cotée  $e'$  (fig. 20).

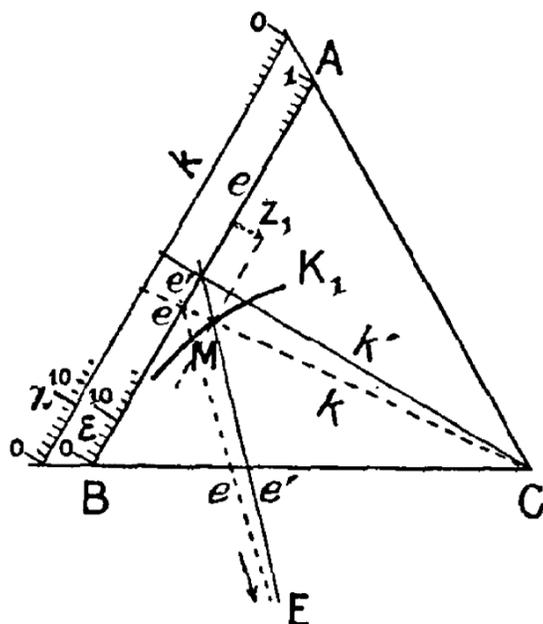


Fig. 20.

Le calcul exact de la coordonnée  $z$  se ferait en éliminant  $k$  entre les deux équations

$$(105) \quad \begin{cases} K_1 = kz, \\ \frac{z}{1-z} = \frac{1}{k'+1} - \frac{1}{k+1}, \end{cases}$$

puisque le point M est défini par les deux nombres

$$K_1 \quad \text{et} \quad k' = e' - 1.$$

Le calcul ainsi conduit donne une relation entre  $K_1$ ,  $k$  et  $z$  qui est du second degré en  $z$ . Mais on peut obtenir de  $z$  une valeur approchée par la méthode suivante :

Dans la première équation (105) donnons à  $k$  la valeur  $k' = e' - 1$ , on en tire une première valeur de  $z$ , qui, portée dans la seconde équation (105), donne une valeur plus exacte de  $k$ ; celle-ci, substituée de nouveau dans la première équation (105), donnera une valeur plus approchée de  $z$ .

On traiterait de la même manière le calcul de la coordonnée  $y$ ; les formules (89) et (98) donnent la relation simple

$$(106) \quad \frac{y}{1-y} = e - e'$$

et l'on conduirait le calcul approché de la coordonnée  $y$  comme celui de la coordonnée  $z$ .

VII et VIII. Le graphique tracé ne présente aucune singularité. Il se compose de 117 courbes échelonnées de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^1$ .

L'intervalle  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  comprend 11 courbes : 5 à l'équidistance de  $5 \cdot 10^{-4}$  (1,0-2,5)  
 »  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  » 33 » 26 » de  $1 \cdot 10^{-3}$  (3 -9 )  
 »  $10^{-1}$ - $10^0$  » 43 » 21 » de  $2 \cdot 10^{-3}$  (1,0-5,8)  
 »  $10^0$  - $10^1$  » 24 » 11 » de  $5 \cdot 10^{-3}$  (6,0-9,5)  
 »  $10^0$  - $10^1$  » 24 » 11 » de  $1 \cdot 10^{-2}$  (1,0-2,9)  
 »  $10^0$  - $10^1$  » 24 » 11 » de  $2 \cdot 10^{-2}$  (3,0-5,8)  
 »  $10^0$  - $10^1$  » 24 » 11 » de  $5 \cdot 10^{-2}$  (6,0-9,5)  
 »  $10^0$  - $10^1$  » 24 » 11 » de  $1 \cdot 10^{-1}$  (1,0-1,9)  
 »  $10^0$  - $10^1$  » 24 » 11 » de  $2 \cdot 10^{-1}$  (2,0-2,8)  
 »  $10^0$  - $10^1$  » 24 » 11 » de  $5 \cdot 10^{-1}$  (3,0-4,5)  
 »  $10^1$ - $5,10^1$  » 5 courbes cotées : 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 et 5,0.

2° TYPE (1, 1, -2). — Équation

$$(107) \quad \frac{y^2}{x^2} = K, \quad (n = 0).$$

Cette équation représente une famille de coniques ayant pour axe de symé-

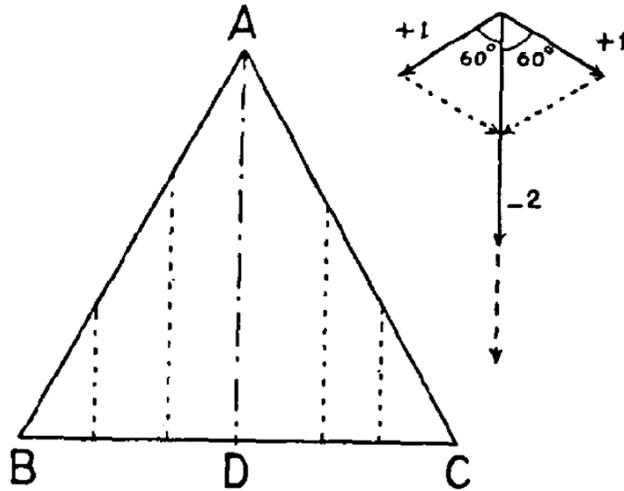


Fig. 21.

trie la hauteur AD abaissée de A sur BC; les courbes cotées  $K < 0,25$  sont des hyperboles; la courbe  $K = 0,25$  est une parabole, les courbes  $K > 0,25$  sont des ellipses : leur grand axe est AD, pour les valeurs de K comprises entre 0,25 et 1; il est perpendiculaire à AD pour les valeurs de K supérieures à 1. La courbe  $K = 1$  est un cercle.

I. Le nombre  $n$  étant nul, le point caractéristique E de cette famille de courbes se trouve rejeté à l'infini; sa direction est celle de la hauteur AD. C'est en effet cette direction qu'on obtient en composant trois vecteurs dont les composantes sont  $-2, 1, 1$ , les deux derniers dirigés suivant les perpendiculaires aux côtés AC et AB et vers les sommets correspondants B et C du triangle, le premier parallèle à AD et dirigé dans le sens de A vers D.

Les droites isocrases sont donc des parallèles à la hauteur AD.

II. La graduation du côté BC en valeurs de  $e$  [la quantité  $e$  ayant la valeur définie par l'équation (58)], se détermine facilement du fait que

$$(108) \quad e = \frac{mC}{mB}.$$

On obtient cette graduation par homographie [voir diagramme (1, 1, -1) p. 21]; les côtés AB ou AC sont gradués en valeurs de  $k$  ou  $l$ , en reportant sur ces côtés la graduation de CB en valeurs de  $e$ ; ces mêmes côtés peuvent être immédiatement gradués en valeurs de  $e$ ; les formules (61) donnent en effet

$$(109) \quad \begin{cases} k = \frac{1}{2}(e - 1), \\ l = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{e} - 1\right). \end{cases}$$

Les graduations de ces côtés en valeurs de  $e$  étant homographiques on peut aussi les obtenir directement.

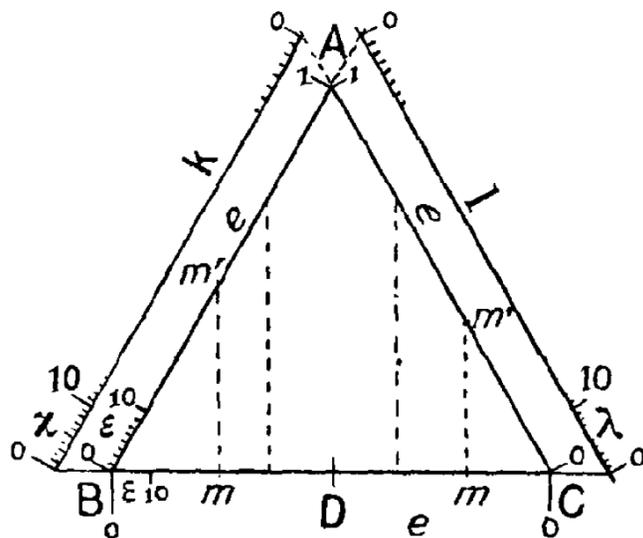


Fig. 22.

III. Le coefficient de dissociation  $\tau$  permet de graduer AD. A l'équilibre, le mélange provenant de la décomposition du corps A seul, contient :

$$\begin{array}{ll} 1 - \tau & \text{molécules de A,} \\ \frac{\tau}{2} & \text{» de B,} \\ \frac{\tau}{2} & \text{» de C.} \end{array}$$

La somme de ces trois quantités étant égale à l'unité, ces quantités sont les vraies coordonnées du point représentant cet état d'équilibre ; on a ainsi :

$$(110) \quad 1 - \tau = x.$$

La droite AD est graduée en fonction du coefficient de dissociation d'après

l'équation

$$(111) \quad \tau = 1 - x,$$

qui représente une échelle métrique dont le zéro se trouve en A, le point D ayant la cote 1. D'après l'équation (64), le centre de projection homographique est rejeté à l'infini ( $n = 0$ ) : l'homographie est devenue une similitude.

IV. *Construction des courbes par points.* — La méthode suivie découle immédiatement de la forme de l'équation du système de courbes. Cette équation se décompose en deux facteurs dont chacun représente une droite

$$(112) \quad \frac{y\bar{z}}{x^2} = \frac{y}{x} \cdot \frac{\bar{z}}{x} = K.$$

Nous associerons, pour déterminer le point d'une courbe cotée K, les droites  $\frac{y}{x} = k_1$  issues du sommet C et  $\frac{\bar{z}}{x} = l_1$  issues du sommet B, dont les cotes  $k_1$  et  $l_1$  auront produit  $K_1$ .

$$(113) \quad k_1 \times l_1 = K_1.$$

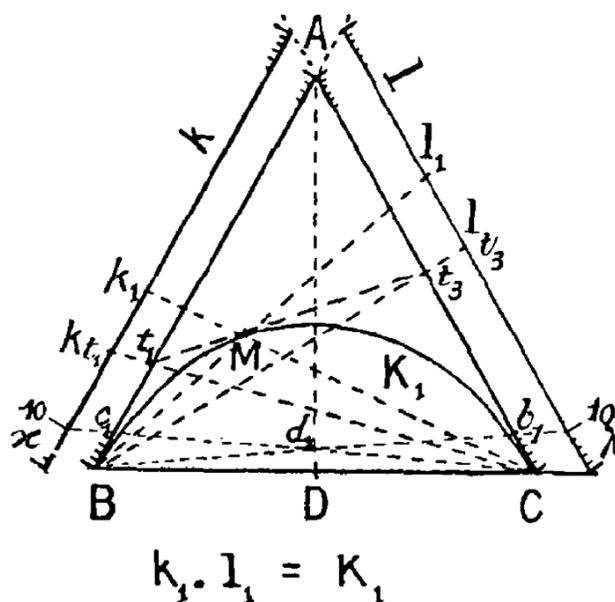


Fig. 23.

Les graduations déterminant ces droites sont situées sur les parallèles aux côtés AB et AC. Elles sont interrompues aux points  $b_1$  et  $c_1$  cotés  $(b_1) : l = 10$  et  $(c_1) : k = 10$  et remplacées jusqu'aux sommets voisins par les inverses  $\lambda$  ou  $\alpha$  (fig. 23).

Les points de la courbe cotée  $K_1$  situés dans les triangles  $Bc_1d_1$  et  $Cb_1d_1$ , s'obtiennent en associant les droites cotées  $l_1$  et  $\alpha_1$  ou  $k_1$  et  $\lambda_1$  dont le quotient est égal à  $K_1$  :

$$(114) \quad \frac{l_1}{\alpha_1} = K_1 \quad \text{ou} \quad \frac{k_1}{\lambda_1} = K_1;$$

et les points de cette même courbe situés dans le triangle  $Bd_1C$ , s'obtiennent

enfin en associant les droites cotées  $\alpha_1$  et  $\lambda_1$  dont le produit sera égal à l'inverse de  $K_1$

$$(115) \quad \alpha_1 \times \lambda_1 = \frac{1}{K_1}.$$

La tangente au point courant est donnée par l'équation (87) :

$$(116) \quad k_l = 2k_M, \quad l_{l_3} = 2l_M.$$

Le report du point  $l_1$  ou  $l_3$  se fait ainsi qu'il a été expliqué au sujet du diagramme (1, 1, -1). La figure 23 montre le tracé à réaliser. On remarquera la constance du produit  $k_{l_1} \times l_{l_3} = 4K$  pour tous les points d'une même courbe cotée  $K$ .

V. Les tangentes aux points B et C sont les côtés BA et CA. Toutes ces courbes sont donc tangentes entre elles.

VI et VII. Le calcul des coordonnées d'un point au voisinage d'un des côtés ne présente aucune difficulté : ce point est défini par l'intersection d'une courbe cotée  $K$  et d'une isocrase  $e'$ ; l'équation de la courbe (107) et les relations (88) ou (89), jointes aux équations liant  $e$  et  $k$  ou  $l$  (109), permettent de calculer les coordonnées  $y$  ou  $z$  par approximations successives, comme on l'a exposé au sujet du diagramme (1, 1, -1).

VIII. Le diagramme tracé comprend 158 courbes, de  $2 \cdot 10^{-5}$  à  $1 \cdot 10^4$ .

L'intervalle  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  comprend 2 courbes cotées : 2 et 5

»	$10^{-4}$ - $10^{-3}$	»	6	»	»	:	1, 2, 3, 4, 6, 8	
»	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	»	13	»	»	:	8 à l'équidistance de $5 \cdot 10^{-4}$ (1,0 à 4,5)	
				»	»	:	5	» $1 \cdot 10^{-3}$ (6 à 9)
»	$10^{-2}$ - $10^{-1}$	»	24	»	»	:	10	» $2 \cdot 10^{-3}$ (1,0 à 2,8)
					»	:	14	» $5 \cdot 10^{-3}$ (3,0 à 9,5)
»	$10^{-1}$ - $10^0$	»	40	»	»	:	20	» $1 \cdot 10^{-2}$ (1,0 à 2,9)
						:	10	» $2 \cdot 10^{-2}$ (3,0 à 4,8)
						:	10	» $5 \cdot 10^{-2}$ (5,0 à 9,5)
»	$10^0$ - $10^1$	»	37	»	»	:	20	» $1 \cdot 10^{-1}$ (1,0 à 2,9)
						:	5	» $2 \cdot 10^{-1}$ (3 à 3,8)
						:	13	» $5 \cdot 10^{-1}$ (4,0 à 9,5)
»	$10^1$ - $10^2$	»	23	»	»	:	10	» $1 \cdot 10^0$ (1,0 à 1,9)
						:	5	» $2 \cdot 10^0$ (2,0 à 2,8)
						:	2	» $5 \cdot 10^0$ (3,0 à 3,5)
						:	6	» $1 \cdot 10^1$ (4 à 9)
»	$10^2$ - $10^3$	»	10	»	»	:	5	» $2 \cdot 10^1$ (1,0 à 1,8)
						:	5	» 2, 2,5, 3, 4, 5
»	$10^3$ - $10^4$	»	2	»	»	:	1 et 2	
»	$10^4$	»	1	»	»	:	1	

3° TYPE (2, 1, - 2). — Équation

$$(117) \quad \frac{y^2 z}{x^2} = K, \quad (n = 1).$$

Cette équation représente une famille de cubiques passant par les points B et C.

I. Le point caractéristique de ces courbes est sur la droite AD joignant A au point D situé au tiers de BC à partir du point B. Les coordonnées de ce point étant  $-2, 2, 1$ , le point E se trouve sur AD à une distance du point A égale trois fois la longueur AD (*fig. 25*).

II. Le côté BC sera gradué en valeurs de  $e$  d'après l'égalité

$$(118) \quad e = \frac{1}{2} \frac{mC}{mB}.$$

Les côtés AB et AC vont être gradués en fonction des rapports

$$(119) \quad k = \frac{y}{x} \quad \text{et} \quad l = \frac{z}{x}.$$

Les valeurs  $k$  et  $l$  sont liées aux valeurs correspondantes de  $e$  par les deux relations déduites de (61) :

$$(120) \quad k = e - 1, \quad l = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{e} - 1 \right).$$

III. La graduation de AB en fonction du coefficient de dissociation s'obtient facilement :

Si deux molécules du corps A se dissocient, et que le coefficient de dissociation soit  $\tau$ , elles donnent naissance à :

$$\begin{array}{ll} 2\tau & \text{molécules du corps B,} \\ \tau & \text{» du corps C,} \\ 2(1-\tau) & \text{» du corps A resté inaltéré.} \end{array}$$

La coordonnée  $x$ , concentration du corps A est alors

$$(121) \quad x = \frac{2(1-\tau)}{2+\tau} = \frac{1-\tau}{1+\frac{\tau}{2}}.$$

On en déduit la valeur de  $\tau$  en fonction de  $x$

$$(122) \quad \tau = \frac{2(1-x)}{x+2}.$$

L'échelle de  $\tau$  se construit facilement : il suffit de projeter sur la droite AD une échelle métrique portée sur AH hauteur issue de A, en prenant le point B pour centre de projection : l'application de la formule (66) donne en effet  $UH = \frac{1}{2} BC$ , le point U est bien en B (*fig. 24*).

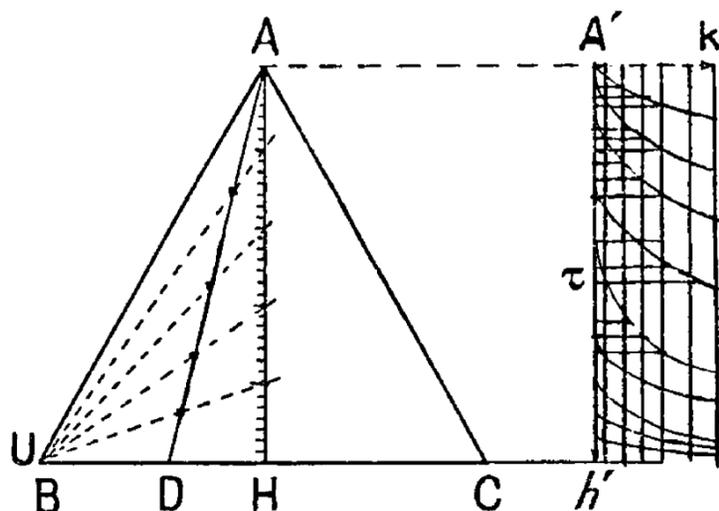


Fig. 24.

On peut aussi déterminer les points de AD correspondant aux valeurs de K égales à des multiples entiers simples de puissances entières (positives ou négatives) de 10. On calculera d'abord la table donnant en fonction du coefficient de dissociation  $\tau$  la valeur de la constante K se rapportant à la dissociation du corps A pur.

Cette fonction est définie par

$$(123) \quad K = f(\tau) \equiv \frac{\tau^3}{(1-\tau)^2(2+\tau)}.$$

On reportera sur une feuille de papier (*fig. 24*) une longueur  $A'h'$  égale à  $Ah$ , qui sera l'axe des  $\tau$  et on élèvera au point A une perpendiculaire à  $A'h'$ , qui sera l'axe des K. On tracera <sup>(1)</sup> la courbe  $K = f(\tau)$ , et l'intersection de cette courbe et des droites  $K = u \cdot 10^{\pm v}$ , où  $u$  et  $v$  sont des entiers, donnera les valeurs de  $\tau$  correspondantes. Les points qui les représentent, reportés sur  $Ah$ , seront projetés de B comme centre, sur AD, (*fig. 24* à droite).

IV. La construction par points se fera en utilisant le fait que la coordonnée  $z$  figure au premier degré seulement dans l'équation (117).

On mettra la valeur de K sous la forme d'un produit

$$(124) \quad K = \frac{y^2 z}{x^2} = \left(\frac{y}{x}\right)^2 z.$$

(<sup>1</sup>) Il sera nécessaire de changer plusieurs fois d'échelle pour le report de K : cette fonction varie de  $10^{-6}$  à  $10^3$  dans l'intervalle  $0,02 < \tau < 0,99$ .

Le premier facteur  $\left(\frac{y}{x}\right)^2 = \eta$  représente des droites issues de C; elles seront définies par une graduation située sur une parallèle au côté AB, en  $a_2 b_2$

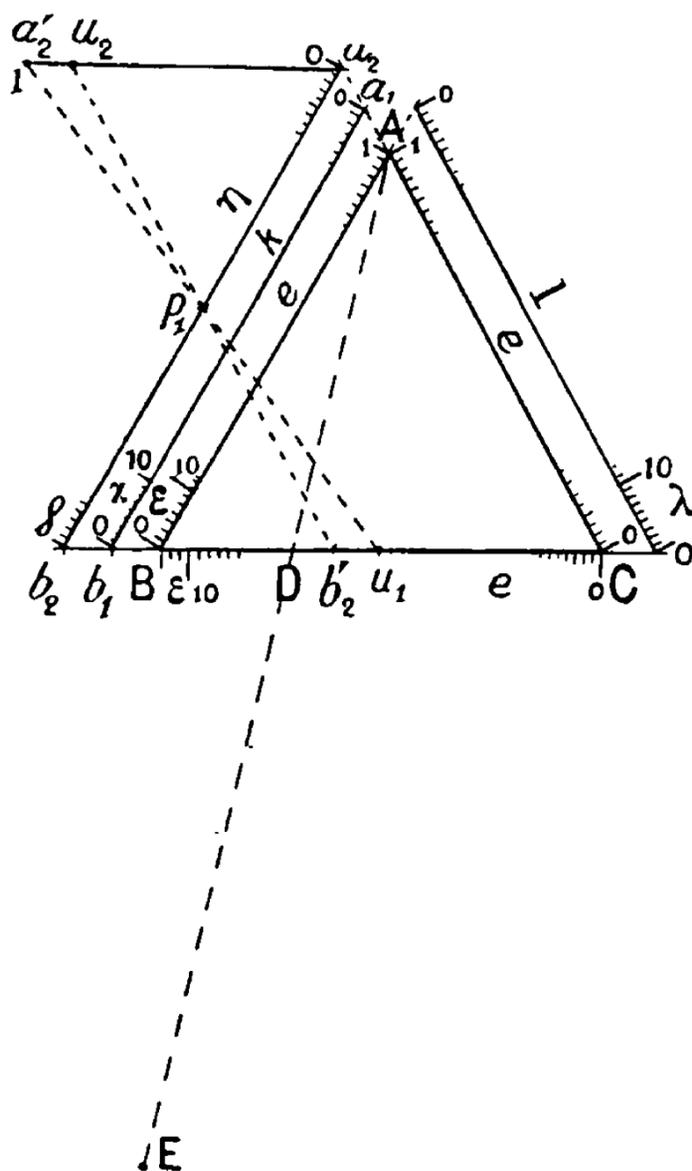


Fig. 25.

(fig. 25). Soient  $\frac{y^2}{x^2} = \eta$ , l'équation d'une de ces droites,  $p$  le point coté  $\eta$ , sur la graduation  $a_2 b_2$ ; les coordonnées  $x$  et  $y$  de ce point sont dans le rapport

$$(125) \quad \frac{y}{x} = \frac{p a_2}{p b_2} = \sqrt{\eta}.$$

Cette graduation s'obtiendra pour les valeurs de  $\eta$  inférieures à 1 en construisant une échelle de la fonction  $\sqrt{\eta}$ , puis l'ayant reportée en  $a_2 a'_2$ , il suffira de la projeter homographiquement sur  $a_2 p_1$ . Pour les valeurs supérieures à l'unité, on construira de même l'échelle des inverses  $\frac{1}{\sqrt{\eta}}$  qui, reportée en  $b_2 b'_2$  sur BC, sera projetée sur  $b_2 p_1$ . Les points ainsi obtenus sur  $a_2 b_2$  porteront la cote  $\eta$  qui a servi à les obtenir. Les points d'une courbe cotée  $K_1$  s'obtiendront alors en associant les parallèles à AB cotées  $z_1$  et les droites issues de C cotées  $\eta_1$ , dont le produit  $z_1 \times \eta_1$  sera constant et égal à  $K_1$

$$(126) \quad z_1 \eta_1 = K_1.$$

On peut aussi chercher à utiliser la graduation en valeurs de  $K$  reportée sur  $AD$  : le coefficient de réduction  $t$  relatif aux droites issues de  $A$ , qui, jointes aux parallèles à  $BC$ , permettront d'utiliser la troisième méthode (voir p. 9 et 10) est défini par l'équation :

$$(127) \quad = e^2 \left( \frac{3}{2e+1} \right)^3;$$

nous avons ainsi calculé les valeurs de  $e$  correspondant aux valeurs utiles pour  $t$ , en résolvant cette équation du troisième degré en  $e$  par la méthode trigonométrique. Cette équation du troisième degré a en effet ses trois racines réelles ; les calculs sont très simples et il n'est pas nécessaire de les pousser bien loin, la précision du graphique devant être limitée au maximum au dix-millième.

*Tangente au point courant.* — Les cotes  $k_{t_1}$  ou  $l_{t_3}$  des points  $t_1$  et  $t_3$  d'intersection des côtés  $AB$  ou  $AC$  et de la tangente en un point  $M$  de coordonnée  $x$  et situé sur une droite issue de  $B$  ou  $C$ , cotée  $l_M$  ou  $k_M$  s'obtiennent d'après le nomogramme (*fig. 10*) en joignant les points de cote  $2x$  et  $k_M$  ou  $\frac{1}{2}l_M$  sur les échelles

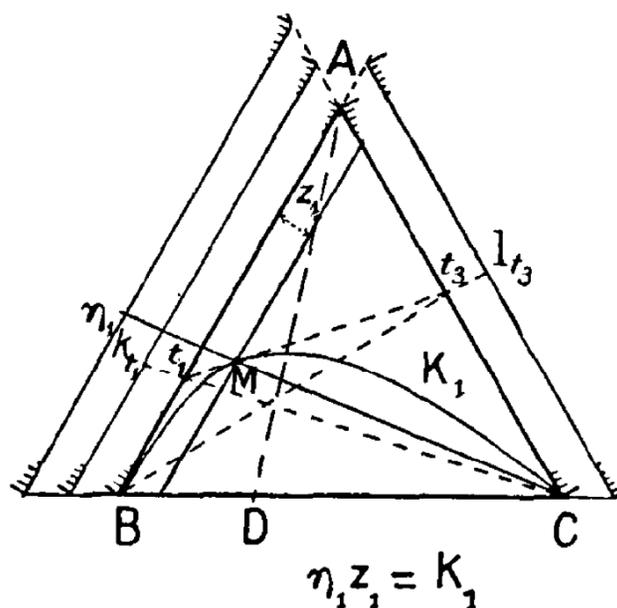


Fig. 26.

parallèles ; l'intersection de cette droite et de l'échelle transverse donne la cote cherchée ; le report du point  $t_1$  ou  $t_3$  doit tenir compte de ce que la graduation n'est pas reportée directement sur  $AB$  (*fig. 26*).

V. *Tangentes aux points B et C.* — Les tangentes en  $C$  s'obtiennent en donnant à  $z_1$  la valeur 1 dans l'équation (126). Cette équation se réduit alors à :  $\eta_1 = K_1$  ; la tangente est la droite issue de  $C$  qui s'appuie sur le point coté  $K_1$  de la graduation  $a_2 b_2$  (*fig. 22*). Les courbes sont toutes tangentes en  $B$  à  $BA$ , puisque

$$\gamma < \alpha \quad (\gamma = 1, \alpha = 2).$$

VI. *Calcul des coordonnées  $y$  ou  $z$  au voisinage des côtés AC ou AB.* — La coordonnée dont le calcul est le plus fréquent est  $z$ , puisque les courbes sont toutes tangentes à la droite BA. Ce calcul peut se présenter quand on cherche la concentration du corps C dans un mélange figuré par le point d'intersection d'une courbe cotée  $K_1$  et d'une isocrase de cote  $e'$ . Ce calcul se fait par approximations successives (très rapidement convergentes) en utilisant les deux équations

$$(128) \quad \frac{1}{e'} - \frac{1}{e} = \frac{2z}{1-z} \quad \text{et} \quad K_1 = (e-1)^2 z = \eta z.$$

Un nomogramme (Annexe planche 7) gradué en fonction de  $e$  facilite ce calcul [pour l'exposé de la méthode, voir ci-dessus: Généralités sur le diagramme triangulaire, page 13, et Équilibre type (1, 1, -1), § VI, p. 25].

VII. Le diagramme construit n'offre aucune singularité. Il présente la forme 1' (voir p. 18 et fig. 14) : le point C est un point d'inflexion pour toutes les courbes, ce qui explique l'existence de tangentes distinctes en ce point-là.

VIII. 1° Nous avons construit un graphique entier inscrit, comme tous les autres, dans un triangle de 1<sup>m</sup> de hauteur : il comprend 186 courbes, réparties entre  $10^{-7}$  et  $10^4$  de la manière suivante :

$10^{-7}-10^{-6}$ .....	2 courbes cotées 1 et 5		
$10^{-6}-10^{-5}$ .....	5	»	1, 2, 4, 6 et 8
$10^{-5}-10^{-4}$ .....	8	»	1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 8
$10^{-4}-10^{-3}$ .....	16 courbes :	5 à l'équidistance de	$2 \cdot 10^{-5}$ (1,0 à 1,8)
		6	» $5 \cdot 10^{-5}$ (2,0 à 4,5)
		5	» $1 \cdot 10^{-4}$ (5,0 à 9,0)
$10^{-3}-10^{-2}$ .....	24	» : 10	» $2 \cdot 10^{-4}$ (1,0 à 2,8)
		14	» $5 \cdot 10^{-4}$ (3,0 à 9,5)
$10^{-2}-10^{-1}$ .....	43	» : 20	» $1 \cdot 10^{-3}$ (1,0 à 2,9)
		15	» $2 \cdot 10^{-3}$ (3,0 à 5,8)
		8	» $5 \cdot 10^{-3}$ (6,0 à 9,5)
$10^{-1}-10^0$ .....	40	» : 20	» $1 \cdot 10^{-2}$ (1,0 à 2,9)
		10	» $2 \cdot 10^{-2}$ (3,0 à 4,8)
		10	» $5 \cdot 10^{-2}$ (5,0 à 9,5)
$10^0-10^1$ .....	28	» : 10	» $1 \cdot 10^{-1}$ (1,0 à 1,9)
		10	» $2 \cdot 10^{-1}$ (2,0 à 5,8)
		4	» $5 \cdot 10^{-1}$ (4,0 à 5,5)
		4	» $1 \cdot 10^0$ (6,0 à 9,0)
$10^1-10^2$ .....	12	» : 5	» $2 \cdot 10^0$ (1,0 à 1,8)
			7 cotées : 2, 2,5, 3, 4, 5, 6, 8
$10^2-10^3$ .....	5 courbes cotées : 1, 1,5, 2, 3, 5		
	+ 3 courbes cotées : $1 \cdot 10^3$ , $2 \cdot 10^3$ et $1 \cdot 10^4$		

2° En raison de l'emploi fréquent de ce diagramme pour de faibles valeurs de la constante  $K$ , nous avons construit deux fragments de ce diagramme voisins du sommet  $A$  avec une hauteur de base plus grande, l'un s'étendant surtout vers les valeurs de  $e$  supérieures à 1, l'autre vers les valeurs inférieures à 1. Les triangles dont ils semblent extraits (fig. 27) ne présentent pas la disposition

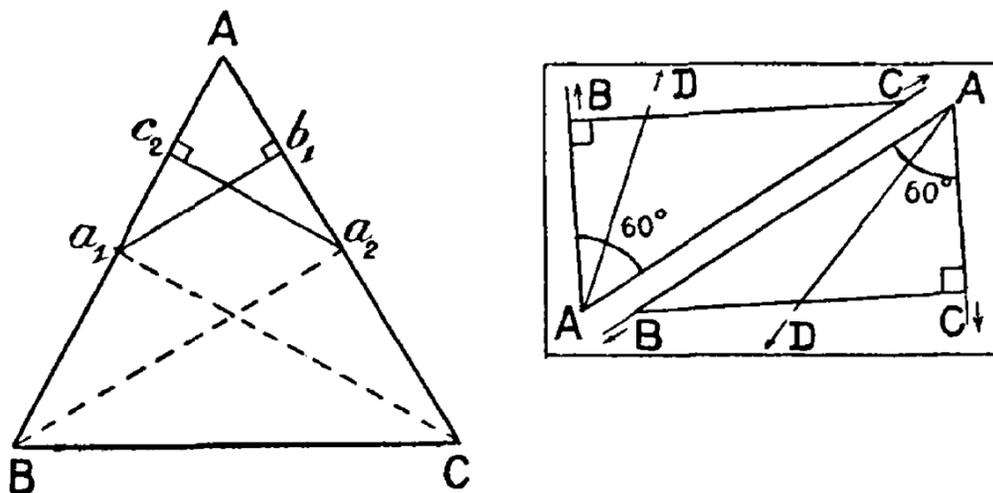


Fig. 27.

habituelle : les droites  $AD$  tracées sur les diagrammes ne sont pas parallèles ; les fragments tracés représentent les portions  $a_1 A b_1$ ,  $a_2 A c_2$  du triangle de base, les points  $a_1$  et  $a_2$  étant au milieu des côtés  $AB$  et  $AC$  : ce sont donc des huitièmes du triangle  $ABC$ .

Les graduations  $e$  (<sup>1</sup>),  $k$ ,  $l$ , et  $\eta$  ne sont pas obtenues par homographie comme celles du triangle de hauteur  $1^m$ , mais par le calcul. La détermination des points d'une courbe se fait en matérialisant la droite  $\frac{y}{x} = \sqrt{\eta}$  au moyen d'un fil fin tendu par un poids. Le sommet  $C$  étant une pointe fine fixée à la distance convenable de  $\Lambda$ , on oriente la planche supportant le graphique en plaçant ce fil métallique sur  $AC$ . Cette orientation est alors repérée avec précision, et la détermination des points se fait par l'intersection de cette droite, mobile autour de  $C$ , et des parallèles à  $AB$ , de cote déterminée, tracées sur la feuille de papier.

Le tracé des courbes se fait toujours en commençant par la courbe de cote la plus élevée, et en déterminant ensuite les points des courbes de cotes décroissantes. La distance moyenne des courbes, est plus grande que dans le graphique déjà décrit ( $5^m, 4$ ). Les césures sont néanmoins bien nettes et le report des points facile.

---

(<sup>1</sup>) Dans la direction du côté  $BC$ , la droite qui limite les huitièmes de triangle porte la graduation en valeurs de  $e$  qui aurait été reportée sur  $BC$  si l'on avait tracé le triangle tout entier.

4° TYPE (3, 1, - 2). — Équation :

$$(129) \quad \frac{y^3 z}{x^2} = K, \quad (n = 2)$$

I. Le point D divise le côté BC dans le rapport de 1 à 3, et le point caractéristique se trouve sur la droite AD ainsi définie, à une distance de A égale à deux fois AD (*fig. 29*).

II. La graduation de CB en fonction de  $e$  :

$$(130) \quad e = \frac{1}{3} \cdot \frac{mC}{mB},$$

est facile à obtenir par projection d'une échelle métrique : les points de cote 0, 1,  $\infty$ , étant C, D, B.

Les côtés AB et AC sont gradués en fonction des rapports :

$$\frac{y}{x} = k, \quad \frac{z}{x} = l.$$

Les cotes des isocrases passant par des points  $m'$  cotés  $k$  ou  $l$  sont données par les relations :

$$(131) \quad k = \frac{3}{2}(e - 1), \quad l = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{e} - 1\right).$$

En raison de la nécessité d'utiliser un petit segment du prolongement de AC,

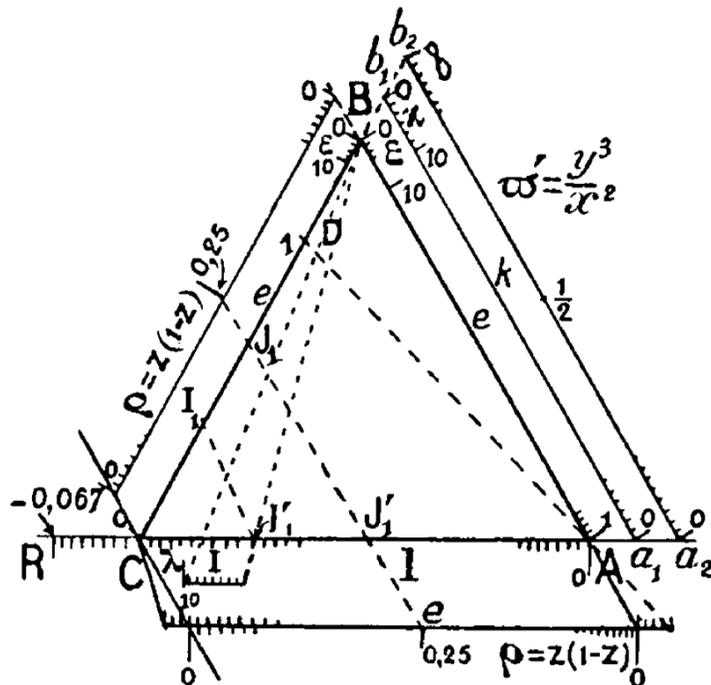


Fig. 28.

nous avons changé l'orientation du triangle : le point A est à droite, le point C à gauche et B en haut de la feuille (*fig. 28*); pour la même raison, les trois

graduations  $e$ ,  $k$ ,  $l$ , ne sont pas reportées dans le même ordre que sur les diagrammes précédents : l'échelle  $e$  est reportée sur les côtés AB et BC, la seconde graduation de AB est celle de  $k = \frac{y}{x}$ ; quatre graduations sont reportées le long de AC; sur AC lui-même :  $l = \frac{z}{x}$  jusqu'à la cote  $1 + \sqrt{3} = 2,732$ ; cette graduation est alors remplacée par  $\lambda = \frac{1}{7}$  jusqu'au delà de C, en un point (R) coté  $\lambda = -0,067$  environ. La graduation  $l$  est continuée sur une parallèle à AC, jusqu'au point coté 10, la suite normale (c'est  $\lambda$ ) de la graduation étant de nouveau sur AC. L'autre parallèle à AC porte vers l'intérieur la graduation  $e$ , vers l'extérieur la graduation  $\rho = z(1-z)$  qui se retrouve identique sur la parallèle à BC. Enfin la seconde parallèle à AB porte la graduation

$$(132) \quad \varpi' = \frac{y''}{x^2}.$$

III. La droite AD peut être graduée en fonction du coefficient de dissociation  $\tau$ ; une molécule du corps A en se dissociant donne à l'équilibre un mélange de

$$\begin{array}{ll} 1 - \tau & \text{molécules de A.} \\ \frac{3}{2}\tau & \text{» de B.} \\ \frac{1}{2}\tau & \text{» de C.} \end{array}$$

La coordonnée  $x$  est donnée par la formule

$$(133) \quad x = \frac{1 - \tau}{1 + \tau},$$

d'où l'on déduit la valeur de

$$(134) \quad \tau = \frac{1 - x}{1 + x},$$

qu'il est facile d'obtenir sur AD par projection d'une échelle métrique : si nous la plaçons sur AH, le centre de projection U est à une distance

$$UH = \frac{\beta - \gamma}{2n} BC = \frac{1}{2} BC$$

le point B est le centre cherché (*fig. 29*).

On peut graduer AD en valeurs de K de la même manière que nous l'avons dit dans l'exposé relatif au diagramme (2, 1, - 2). La fonction K est alors :

$$(135) \quad K = \frac{27\tau^4}{16(1+\tau)^2(1-\tau)^2} = \frac{27(1-x)^4}{256x^2}.$$

Le report de ces valeurs se fera en utilisant la même projection homographique que pour la graduation de AD en fonction de  $\tau$ .

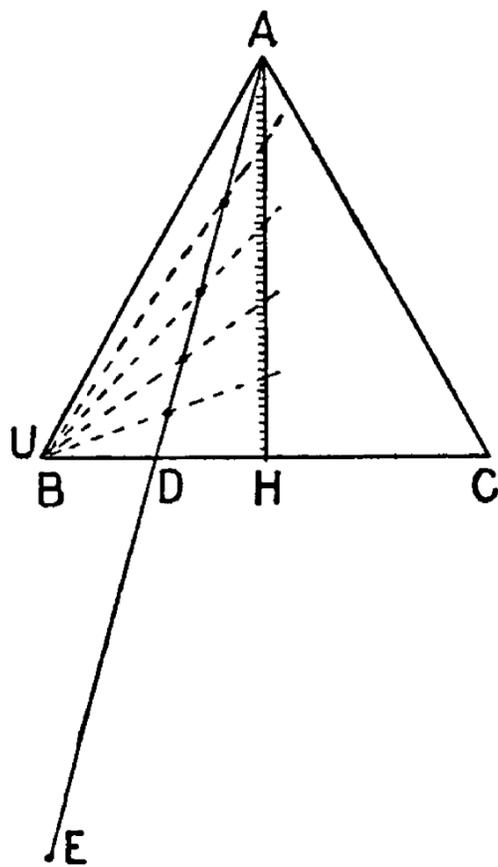


Fig. 29.

IV. *Construction des courbes par points.* — La seconde méthode est la plus simple à mettre en œuvre : les fonctions  $\varpi'$  et  $\rho$  (voir page 8) sont alors :

$$(136) \quad \varpi' = \frac{\gamma'^3}{x'^2} \quad \text{et} \quad \rho = z(1-z).$$

Les droites représentées par la première fonction tournent autour de C. La graduation qui les détermine s'obtient en calculant la racine positive inférieure à 1 de l'équation

$$(137) \quad \frac{x^3}{(1-x)^2} = \varpi'.$$

pour plusieurs centaines de valeurs de  $\varpi'$ , comprises entre  $10^{-8}$  et  $10^6$ . Le report graphique de cette graduation sur la droite  $a_2b_2$  (fig. 28) se fait par l'intermédiaire d'une échelle de réduction. L'autre équation

$$(139) \quad \rho = z(1-z)$$

définit des parallèles à AB ; à chaque valeur de  $\rho$  inférieure à 0,25 correspondent deux droites, également distantes de la droite EJ', parallèle à AB passant par le milieu des côtés BC et AC. Cette graduation a été répartie sur les parallèles à BC et AC les plus éloignées du triangle ; cette disposition facilite le tracé des parallèles à AB, qu'on obtient en joignant les points de même cote

sur ces deux graduations (<sup>1</sup>). L'intersection de droites issues de C, cotées  $\varpi'$ , et

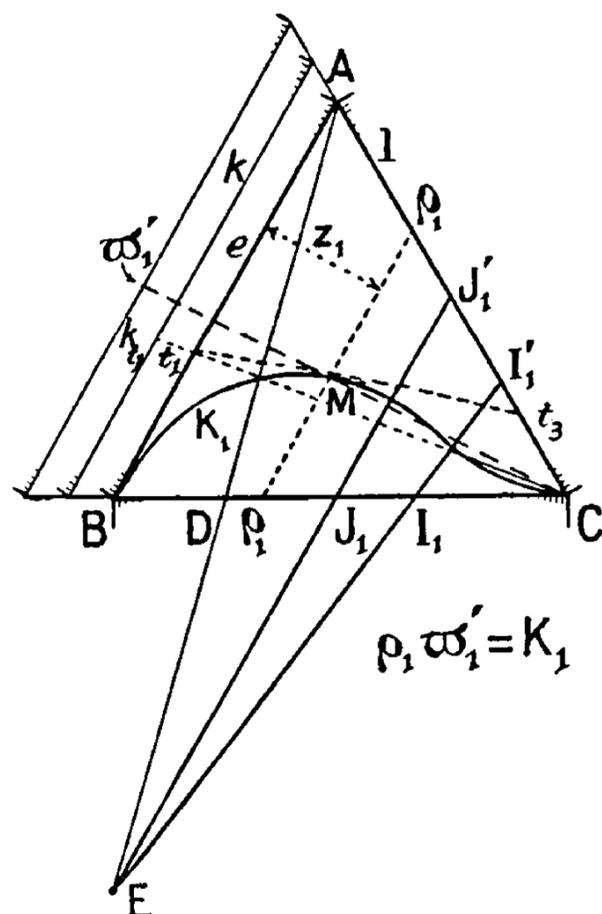


Fig. 30.

de parallèles à AB, cotées  $\rho_1$ , donnera les points d'une courbe cotée  $K_1$  (fig. 30), pourvu que le produit  $\varpi_1 \times \rho_1$  demeure constant et égal à  $K_1$

$$(139) \quad \varpi_1 \times \rho_1 = K_1$$

chaque droite  $\varpi'$  portera en général deux points de la courbe  $K_1$  (pourvu que  $\varpi' > 4K_1$ ).

Le tracé des tangentes au point courant ne présente aucune difficulté; on prendra plutôt  $l_1$ , reportée jusqu'à  $l = 2,732 \dots$  sur le côté AC lui-même; les points à joindre sont:  $x$  et  $2l_M$  ou  $\frac{2}{3}k_M$ . Dans le report de  $k_1$ , on tiendra compte de l'éloignement de AB de la graduation  $k$  (voir fig. 30).

V. Les tangentes en B et C sont communes; ce sont: en B, BA, et en C, CB. Les courbes présentent donc une inflexion (voir ci-dessous, § VII).

VII. Le diagramme présente une ligne d'inflexion; le lieu des points de

(<sup>1</sup>) Nous avons aussi calculé les valeurs de  $e$  racines de l'équation  $t = e^3 \left( \frac{4}{3e+1} \right)^4$ , qui permettraient d'utiliser la troisième méthode pour déterminer les courbes par points, mais la méthode exposée est beaucoup plus facile et plus démonstrative au sujet de la forme des courbes et de l'inflexion.



de  $I, I_1$ ; l'intersection de  $I, I_1$  et de la droite qui joint ces points donne le point d'inflexion  $M$ ; on a facilement  $\lambda_M$  sur la graduation de  $AC$ , d'où l'on déduit  $\lambda_{\theta}$  sur le prolongement de  $AC$ ; on trace la tangente  $M_{\theta}$  sur une assez grande longueur de part et d'autre du point  $M$ , car c'est de là qu'on doit partir pour tracer les courbes soit vers  $B$ , soit vers  $C$ .

Le point limite  $R_3$  sur le prolongement de  $AC$  est donné par :

$$(143) \quad \lambda_{R_3} = - \frac{1}{2(1 + \sqrt{3})} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{3}} = - \frac{1}{\varphi''} \cdot \frac{1}{I_1} = - 0,06698 \simeq - 0,067.$$

On remarquera, dans le cours du tracé, que la podaire (II) du sommet  $C$  par rapport aux tangentes d'inflexion est très petite: l'inflexion est en effet peu visible sur ce graphique (*fig. 31*).

VIII. Le graphique tracé comprend 209 courbes, de  $10^{-9}$  à  $10^4$ , ainsi réparties :

$10^{-9}-10^{-8}$ .....	1	courbe cotée	1	
$10^{-8}-10^{-7}$ .....	3	courbes cotées	1, 2, 5	
$10^{-7}-10^{-6}$ .....	4	»	1, 2, 3, 5	
$10^{-6}-10^{-5}$ .....	7	»	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8	
$10^{-5}-10^{-4}$ .....	13	courbes :	8 à l'intervalle de $5 \cdot 10^{-6}$ (1,0 à 4,5)	
			5 » $1 \cdot 10^{-5}$ (5 à 9)	
$10^{-4}-10^{-3}$ .....	19	» :	10 » $2 \cdot 10^{-5}$ (1,0 à 2,8)	
			4 » $5 \cdot 10^{-5}$ (3,0 à 4,5)	
			5 » $1 \cdot 10^{-4}$ (5 à 9)	
$10^{-3}-10^{-2}$ .....	32	» :	10 » $1 \cdot 10^{-4}$ (1,0 à 1,9)	
			10 » $2 \cdot 10^{-4}$ (2,0 à 3,8)	
			12 » $5 \cdot 10^{-4}$ (4,0 à 9,5)	
$10^{-2}-10^{-1}$ .....	40	» :	20 » $1 \cdot 10^{-3}$ (1,0 à 2,9)	
			10 » $2 \cdot 10^{-3}$ (3,0 à 4,8)	
			10 » $5 \cdot 10^{-3}$ (5,0 à 9,5)	
$10^{-1}-10^0$ .....	40	» :	20 » $1 \cdot 10^{-2}$ (1,0 à 2,9)	
			10 » $2 \cdot 10^{-2}$ (3,0 à 4,8)	
			10 » $5 \cdot 10^{-2}$ (5,0 à 9,5)	
$10^0-10^1$ .....	28	» :	10 » $1 \cdot 10^{-1}$ (1,0 à 1,9)	
			10 » $2 \cdot 10^{-1}$ (2,0 à 3,8)	
			4 » $5 \cdot 10^{-1}$ (4,0 à 5,5)	
			4 » $1 \cdot 10^0$ (6 à 9)	
$10^1-10^2$ .....	12	» :	5 » $2 \cdot 10^0$ (1,0 à 1,8)	
			7 courbes cotées	2, 2,5, 3, 4, 5, 6, 8
$10^2-10^3$ .....	6	»	1, 1,5, 2, 3, 5, 8	
$10^3-10^4$ .....	5	»	1, 2, 4	
$10^4$ .....	1	»	1	

En raison de la petitesse de la courbe (II), les courbes de faible cote ne semblent nullement tangentes en C à BC : l'échelle  $\rho = z(1 - z)$  est en effet très resserrée quand  $\rho$  a des valeurs très petites :  $\rho = 0,001$  donne  $z = 0,999$  ou  $z = 0,001$  ; cette disposition de l'échelle  $\rho$  explique aussi que les courbes collent si vite au côté AB au voisinage de ce côté, même pour les courbes de cote élevée.

5° TYPE (2, 1, -1). — Équation

$$(144) \quad \frac{y^2 z}{x} = k, \quad (n = 2).$$

I. Le point D se trouve au tiers de BC à partir du point B, le point caractéristique E sur le prolongement de AD, à une distance de D égale à la moitié de AD. Ses coordonnées  $(x, y, z)$  sont :  $-\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}$  (*fig.* 33).

II. La cote  $e$  est définie par

$$(145) \quad e = \frac{1}{2} \frac{mC}{mB},$$

Cette graduation est identique à la graduation reportée sur BC dans le diagramme du type (2, 1, -2) ; celle-ci étant tracée sur un transparent, il est facile de la reproduire sur BC.

Les côtés AB, AC seront gradués comme d'habitude en fonction des rapports

$$k = \frac{y}{x} \quad \text{et} \quad l = \frac{z}{x},$$

les cotes  $k$  et  $l$  sont liées à la cote  $e$  par les relations

$$(146) \quad k = 2(e - 1) \quad \text{et} \quad l = \left(\frac{1}{e} - 1\right),$$

qui se déduisent immédiatement des formules (61).

La disposition des échelles (*fig.* 32) s'écarte aussi, comme dans le diagramme (3, 1, -2) de celle que nous avons généralement adoptée (*voir* page 4) : les côtés AB et BC eux-mêmes portent la graduation  $e$  ; le côté AC porte la graduation  $l = \frac{z}{x}$  jusqu'au point I, ( $l_I = 3$ ). Puis la graduation  $\lambda = \frac{1}{7}$  se substitue à celle-ci jusqu'au point R situé au delà de C et coté  $\lambda_R = -\frac{1}{9} = -0,111$ . La graduation  $l$  se trouve continuée jusqu'à la cote 10 sur une parallèle à AC. La graduation  $e$  relative au côté AC est portée sur une autre parallèle à AC, plus éloignée du côté AC que la précédente. Le côté AB est bordé de trois parallèles



tion  $\tau$ , en projetant sur AD une échelle métrique placée sur AH, et prenant le point U pour centre de projection,

$$UH = \frac{\beta - \gamma}{2n} BC = \frac{1}{4} \cdot BC,$$

U étant au milieu de HB (*fig. 33*).

La cote K des points de AD est donnée en fonction de  $\tau$  par

$$(148) \quad K = \frac{4\tau^3}{(1 + 2\tau)^2(1 - \tau)}.$$

IV. *Détermination des courbes par points.* — Les deux premières méthodes sont employées concurremment.

1° La forme de l'équation (144) permet une décomposition immédiate

$$(149) \quad \frac{y^2 z}{x} = y^2 \cdot \left(\frac{z}{x}\right).$$

On tracera les parallèles à AC :  $y^2 = \eta$ , et l'association de droites cotées  $\eta$  et  $l$  dont le produit des cotes sera constant (1) et égal à  $K_1$

$$(150) \quad \eta_1 \times l_1 = K_1$$

donnera les points de la courbe de cote  $K_1$  (*fig. 34*). On aura aussi par cette méthode les tangentes en B : ( $\eta = 1$ ) qui seront les droites  $\frac{z}{x} = K_1$ .

2° La seconde méthode (généralisation de la première) utilise les deux fonctions

$$(151) \quad \rho = z(1 - z) \quad \text{et} \quad \varpi' = \frac{y'^2}{x'}.$$

La seconde fonction n'étant pas homogène nécessite le calcul de ses racines pour un grand nombre de valeurs de  $\varpi'$ . La première a déjà été calculée (139). Nous ne l'utiliserons que pour la valeur de  $z = \frac{1}{2}$ ; nous aurons ainsi les points situés sur  $J_1 J'_1$ , parallèle à AB menée par le point caractéristique; les tangentes en

(1) Les points des courbes voisines du côté BC associent les droites issues de B cotées  $\lambda$  ( $l > 10$ ) et les parallèles à AC cotées  $\eta$  telles que le quotient  $\frac{\eta}{\lambda}$  soit constant et égal à  $\frac{\eta}{\lambda} = K$ ; le point coté K situé sur une droite  $\eta$  est obtenu par l'intersection de cette droite et de la droite  $\lambda = \frac{\eta}{K}$ .



passé par le point  $\Theta_3$  du prolongement de AC coté

$$(155) \quad \lambda_{\Theta_3} = -\frac{1}{3}\lambda_M.$$

On obtiendra les points d'inflexion avec précision en joignant des points situés de part et d'autre de  $I, I_1$ , obtenus par la première méthode. La tangente

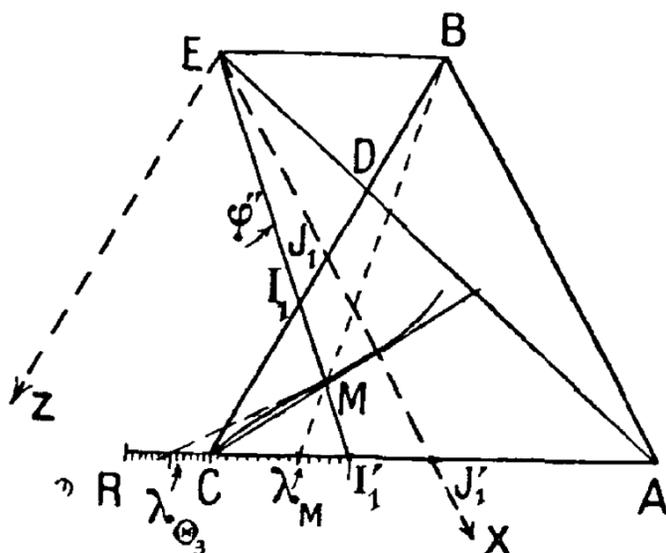


Fig. 35.

sera indiquée sur une grande longueur, puisqu'elle sert de point de départ pour le tracé des courbes, le raccordement se faisant sur  $I, I_1$ . L'inflexion est ici plus marquée que dans le graphique précédemment décrit (3, 1, - 2).

VIII. Le graphique tracé comprend 195 courbes réparties de  $10^{-7}$  à  $10^2$  :

$10^{-7}-10^{-6}$ .....	2 courbes cotées 1 et 5
$10^{-6}-10^{-5}$ .....	6 » 1, 2, 3, 4, 6, 8
$10^{-5}-10^{-4}$ .....	10 » 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
$10^{-4}-10^{-3}$ .....	21 courbes : 5 à l'intervalle de $2 \cdot 10^{-5}$ (1,0 à 1,8)
	16 » $5 \cdot 10^{-5}$ (2,0 à 9,5)
$10^{-3}-10^{-2}$ .....	40 » : 20 » $1 \cdot 10^{-4}$ (1,0 à 2,9)
	10 » $2 \cdot 10^{-4}$ (2,0 à 3,8)
	10 » $5 \cdot 10^{-4}$ (4,0 à 9,5)
$10^{-2}-10^{-1}$ .....	48 » : 30 » $1 \cdot 10^{-3}$ (1,0 à 3,9)
	10 » $3 \cdot 10^{-3}$ (4,0 à 5,8)
	8 » $5 \cdot 10^{-3}$ (6,0 à 9,5)
$10^{-1}-10^0$ .....	43 » : 20 » $1 \cdot 10^{-2}$ (1,0 à 2,9)
	15 » $2 \cdot 10^{-2}$ (3,0 à 5,8)
	8 » $5 \cdot 10^{-2}$ (6,0 à 9,5)
$10^0 - 10^1$ .....	19 » : 10 » $1 \cdot 10^{-1}$ (1,0 à 1,9)
	6 » $5 \cdot 10^{-1}$ (2,0 à 4,5)
	3 courbes cotées 5, 6, 8
$10^1 - 10^2$ .....	5 » 1, 1,25, 1,5, 2 et 5
$10^2$ .....	1 » 1

## CHAPITRE III.

## ÉQUILIBRES DU TROISIÈME ORDRE : QUATRE CONSTITUANTS.

On peut concevoir les équilibres du troisième ordre de deux manières différentes; l'une correspond à l'équation chimique



l'autre à l'équation



Nous n'avons pas connaissance de réactions du premier type, et il semble bien difficile d'en concevoir : les molécules du corps A devraient être très complexes, elles seraient peu stables et difficiles à amener à l'état gazeux : ce ne serait plus un équilibre en phase homogène.

**Écriture et notations.** — Nous conviendrons d'écrire la formule de la réaction de la manière suivante, d'après les principes donnés (*J. É. P.*, 31<sup>e</sup> cahier, p. 220).



Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  vérifient les inégalités

$$(159) \quad \gamma + \delta \geq \alpha + \beta, \quad \gamma \geq \delta, \quad \alpha \geq \beta;$$

le symbole par lequel nous désignerons l'équilibre (158) étant

$$(160) \quad (\gamma, \delta, -\alpha, -\beta).$$

Dans ces hypothèses, la constante  $K_a$  de la loi d'action de masse, déduite des valeurs des concentrations relatives des corps A, B, C, D, s'écrira

$$(161) \quad K_a = \frac{[c]^\gamma \cdot [d]^\delta}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta}.$$

Par analogie avec le mode de représentation adopté pour les équilibres du second ordre, nous devrions donner aux quatre concentrations relatives la signification de coordonnées tétraédrales et considérer l'équation d'une famille de surfaces inscrites dans un tétraèdre régulier. Le calcul des équilibres du troisième ordre poserait alors des problèmes de géométrie descriptive qui

déborderaient du cadre que nous nous sommes tracé. Notre intention est de les réserver pour une étude ultérieure. Mais il est des cas où l'équilibre (158) est susceptible d'une représentation plane (B. 7*b*) : nous nous en tiendrons donc à ces cas particuliers, qui représentent un type assez fréquent de réactions chimiques. Ces cas se rencontrent pour des équilibres chimiques ayant une équation de la forme



[réaction du type (1, 1, -1, -1) à variation nulle], et dans lesquelles on peut trouver entre les concentrations partielles  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$ ,  $[d]$  des relations qui permettent la représentation graphique en utilisant le diagramme carré. Ces relations indispensables pour que cette représentation soit possible sont

$$(163) \quad \begin{cases} [a] + [c] = C_1 = \text{const.}, \\ [b] + [d] = C_2 = \text{const.} \end{cases}$$

A titre d'exemple nous indiquerons l'équilibre dit du gaz à l'eau



dans cet équilibre, la somme des concentrations partielles des gaz carbonés est constante, de même que la somme des concentrations partielles des gaz hydrogénés.

#### REPRÉSENTATION DE L'ÉTAT D'UN SYSTÈME PAR UN POINT.

Soit  $P$  la pression totale invariable supportée par le mélange gazeux en équilibre. La somme des concentrations partielles des deux composants A et C étant constante, appelons  $p_1$  la pression partielle constante de ces deux composants

$$(165) \quad p_1 = P \times C_1;$$

de même appelons  $p_2$  la pression partielle constante de l'ensemble des deux composants B et D

$$(166) \quad p_2 = P \times C_2.$$

Dans un carré de côté 1 (*fig.* 36), nous porterons sur le côté AB une longueur  $Am$  égale à

$$(167) \quad Am = \frac{[c]}{[a] + [c]} = x,$$

le segment  $mB$  sera égal à

$$(168) \quad mB = (1 - x) = \frac{[a]}{[a] + [c]}.$$

Portons de même sur le côté  $AD$  un segment  $Aq$

$$(169) \quad Aq = \frac{[b]}{[b] + [d]} = y,$$

nous aurons également

$$(170) \quad qD = 1 - y = \frac{[d]}{[b] + [d]};$$

le point  $M$  de coordonnées  $(x, y)$  représentera un système formé de

$$(171) \quad \begin{array}{cccc} p_1(1-x) & p_2 y & p_1 x & p_2(1-y) \\ \text{molécules de :} & A & B & C & D \end{array}$$

Les concentrations partielles de ces quatre composants seront alors

$$(172) \quad [a] = (1-x) \frac{p_1}{P}, \quad [b] = y \frac{p_2}{P}, \quad [c] = x \frac{p_1}{P}, \quad [d] = (1-y) \frac{p_2}{P};$$

et la constante  $K$  de la loi d'action de masse s'écrit

$$(173) \quad K = \frac{[c] \cdot [d]}{[a] \cdot [b]} = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}.$$

Cette constante est indépendante de la pression totale et des pressions par-

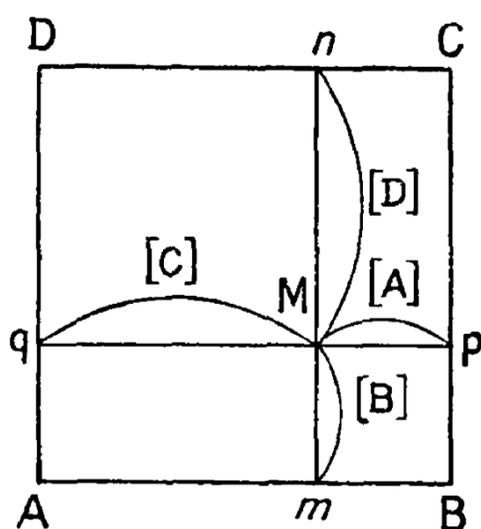


Fig. 36.

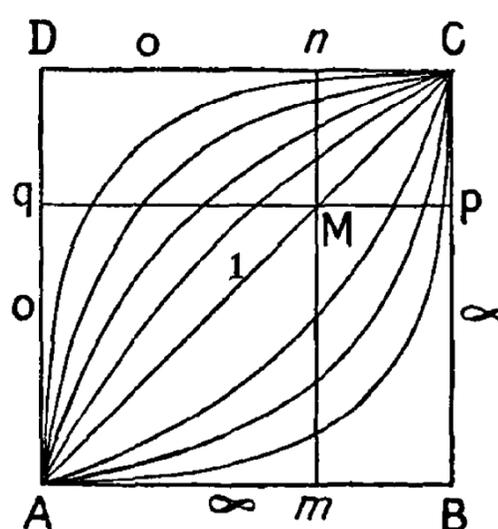


Fig. 37.

tielles  $p_1$  et  $p_2$  : la forme des courbes  $K$  est donc unique. Ces courbes sont rapportées à des axes rectangulaires : il est facile de les étudier. La courbe  $K = 0$  est décomposée en deux droites, les côtés du carré  $AD$  et  $DC$ , la courbe  $K = \infty$  est également décomposée en  $AB$  et  $BC$ . Les courbes de la famille définies par l'équation (173) sont des branches d'hyperboles équilatères,

passant par les points A et C; la droite AC, avec la droite de l'infini du plan du carré constitue la courbe  $K = 1$  (*fig. 37*).

**Construction des courbes.** — Nous pourrions très facilement construire ces courbes par points : donnons à l'une des coordonnées une valeur fixe  $x_0$ , par exemple. Les coordonnées  $y$  des points des différentes courbes situées sur  $nm$  sont alors données par

$$(174) \quad \frac{y}{1-y} = \frac{x_0}{1-x_0}.$$

Ces points définissent sur  $mn$  une graduation homographique parfaitement déterminée :

Le point	$m$	sur	AB	est coté	$\infty$ ,
»	M	»	AC	»	1,
»	$n$	»	CD	»	0;

de même, les courbes de la famille découperont également sur les parallèles  $pq$  au côté AB des divisions homographiques définies de la même manière

$$p \text{ coté } \infty, \quad M \text{ coté } 1, \quad q \text{ coté } 0.$$

Nous avons tracé ce diagramme carré avec la même hauteur unité que les diagrammes triangulaires que nous avons étudiés précédemment : le côté a 1<sup>m</sup> de longueur (<sup>1</sup>).

**Tracé des lignes isocrases.** — Les lignes isocrases seront ici encore les lieux des points représentant les différents états possibles d'un système isolé. Soit M le point représentant l'état d'un système formé de

$$(175) \quad \left\{ \begin{array}{llll} \text{Mol. de A.} & \text{Mol. de B.} & \text{Mol. de C.} & \text{Mol. de D.} \\ p_1(1-x) = P.[a]. & p_2y = P.[b]. & p_1x = P.[c]. & p_2(1-y) = P.[d]. \end{array} \right.$$

Supposons que la réaction chimique  $A + B \rightleftharpoons C + D$  se produise  $\xi$  (<sup>2</sup>) fois de gauche à droite :

Le nouvel état du système sera formé de

$$(176) \quad p_1(1-x) - \xi, \quad p_2y - \xi, \quad p_1x + \xi, \quad p_2(1-y) + \xi$$

molécules de corps A, B, C, D.

(<sup>1</sup>) Notre graphique contient 140 courbes, cotées de 0,001 à 10 et de 0,1 à 0,001. (Nous avons substitué les inverses des cotes aux cotes elles-mêmes quand celles-ci sont supérieures à 10.)

(<sup>2</sup>)  $\xi$  est la variable chimique (cf. *J. É. P.*, 31<sup>e</sup> cahier, note, p. 227).

Les pressions  $p_1$  et  $p_2$  demeurant inchangées, les nouvelles coordonnées seront

$$(177) \quad x' = \frac{p_1 x + \xi}{p_1} = x + \frac{\xi}{p_1}, \quad y' = \frac{p_2 y + \xi}{p_2} = y - \frac{\xi}{p_2}.$$

Soit  $M'$  le point représentant ce nouvel état; les composantes du déplacement  $MM'$  sont

$$(178) \quad \Delta x = x' - x = + \frac{\xi}{p_1}, \quad \Delta y = y' - y = - \frac{\xi}{p_2}.$$

Ce déplacement se fait donc suivant une droite de pente

$$(179) \quad \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y}{x} = \frac{-p_1}{p_2}$$

passant par le point  $M$ . C'est l'isocrase relative au système que nous avons considéré, et défini par les pressions  $p_1$  et  $p_2$  des composants A et C, B et D.

Le tracé de l'isocrase devient très facile si nous graduons des parallèles aux côtés AB et BC en fonction du rapport  $\frac{p_2}{p_1}$  ou  $\frac{p_1}{p_2}$ : si  $p_1 > p_2$ , la parallèle à l'isocrase passant par le point D coupera le côté AB du carré, AB sera gradué métriquement en fonction de  $\frac{p_2}{p_1}$ , le point A ayant la cote 0, B la cote 1; si au contraire  $p_1 < p_2$ , cette parallèle coupera le côté BC que l'on graduera métriquement de 0 à 1, de C vers B (*fig. 38*). Ayant ainsi la direction de l'isocrase,

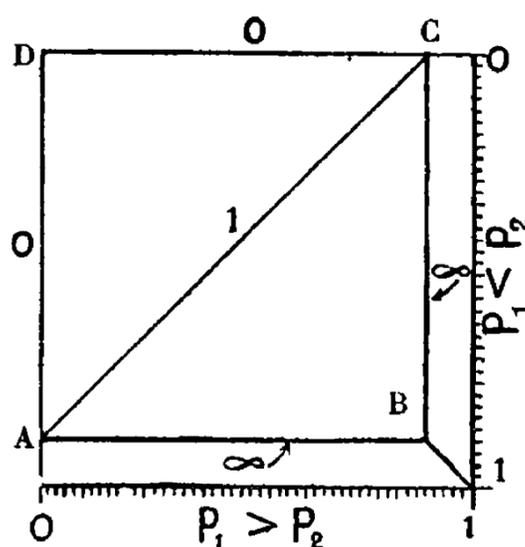


Fig. 38.

le tracé de l'isocrase passant par un point est immédiat. Les points d'intersection de l'isocrase du point  $M$  avec les côtés du carré représentent en effet l'état du système réduit à trois constituants seulement par le jeu de l'équilibre (162). Si cette isocrase passe par un sommet, le système se trouve réduit à deux constituants seulement: en B ces deux constituants sont les corps C et D;

en D, les corps A et B. Chacun des quatre côtés porte une graduation homographique, permettant de placer immédiatement des points déterminés par le rapport des nouvelles concentrations des constituants A et C ou B et D après disparition de celui d'entre eux dont la concentration est la plus faible. Si nous appelons  $[A']$ ,  $[B]$ ,  $[C']$ ,  $[D']$  les nouvelles concentrations ainsi obtenues, nous aurons les graduations suivantes : AB gradué de 0 à  $\infty$  (1) en fonction de  $\left[\frac{C'}{A'}\right]$ , ainsi que DC; AD et BC gradués de 0 à  $\infty$  en fonctions du rapport  $\left[\frac{B'}{D'}\right]$ .

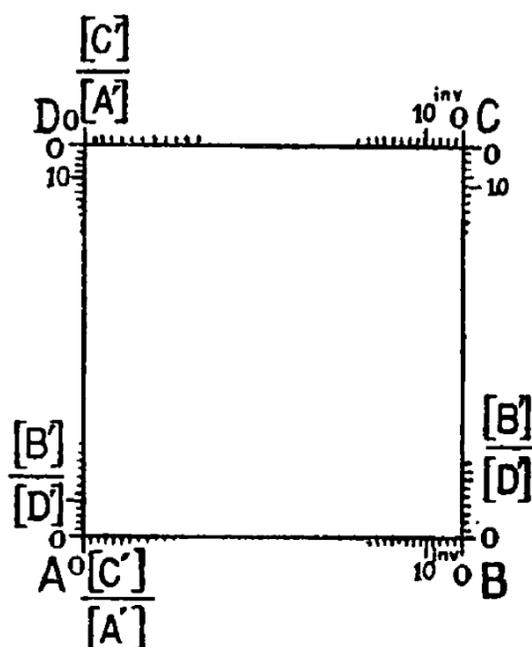


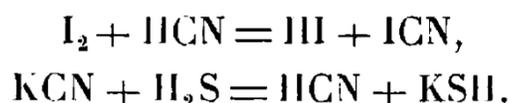
Fig. 39.

Ces graduations sont portées par les côtés eux-mêmes; elles sont indiquées par  $\left[\frac{C'}{A'}\right]$  ou  $\left[\frac{B'}{D'}\right]$  (fig. 39).

**Équilibres susceptibles de la représentation graphique précédente.** — Nous avons recherché les principaux équilibres susceptibles de la représentation que nous venons d'étudier. Ce sont :

- 1° L'équilibre du gaz à l'eau que nous avons cité :  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2° Les équilibres du type :  $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{XH} + \text{XOH}$ , où  $\text{X}_2$  est un halogène ou  $\text{C}_2\text{N}_2$ .

On peut y ajouter encore :



(1) La graduation va en réalité de 0 à 10, et pour les valeurs de l'argument supérieures à 10, elle est remplacée par la graduation en valeurs de l'inverse.

Nous pouvons enfin y joindre l'équilibre de l'éthérification :



pour lequel la constante d'équilibre est indépendante de la température et égale à 4.

### ÉQUILIBRES DU TROISIÈME ORDRE NON SUSCEPTIBLES DE LA REPRÉSENTATION GRAPHIQUE UTILISANT LE DIAGRAMME CARRÉ

Les conditions nécessaires pour que la représentation utilisant le diagramme carré soit possible sont difficiles à réaliser en dehors de la forme d'équation qui vient d'être étudiée. Pour l'équilibre d'équation



les conditions suivantes doivent toutes être remplies :

1° Réactions à contraction nulle :



2° Deux relations entre les concentrations relatives

$$(181) \quad \begin{cases} u_1[a] + v_1[c] = \text{const.}, \\ u_2[b] + v_2[d] = \text{const.} \end{cases}$$

Ces relations expriment que certains atomes sont répartis uniquement sur les deux groupes de constituants A et C, B et D.

3° Deux relations entre les coefficients  $u$  et  $v$  et les coefficients de l'équation chimique

$$(182) \quad \begin{cases} \alpha u_1 = \gamma v_1, \\ \beta u_2 = \delta v_2. \end{cases}$$

Les relations (182) permettent de calculer  $u_1, v_1, u_2, v_2$ ; ces valeurs trouvées doivent vérifier les équations (181), où entrent les concentrations des corps : ce sont en réalité des équations entre les nombres des atomes des corps A, B, C, D, et il est nécessaire que ces deux relations soient *simultanément* satisfaites pour qu'une représentation plane de l'équilibre soit possible. Si cela ne se produit pas, la représentation plane devient impossible; on pourra alors, en général, décomposer cet équilibre en deux équilibres du second ordre en faisant intervenir un cinquième constituant. Les calculs s'en trouveront allongés, mais demeureront possibles.

## TROISIÈME PARTIE.

## APPLICATIONS.

## CHAPITRE I.

## APPLICATION DES MÉTHODES PRÉCÉDENTES AU CALCUL D'ÉQUILIBRES ENCHEVÊTRÉS.

Nous venons d'exposer les méthodes de calcul des équilibres isolés. Ces méthodes permettent, au point de vue mathématique, la résolution instantanée de systèmes d'équations à trois ou quatre inconnues, où deux ou trois équations sont linéaires (l'une d'elles, représentée par une isocrase, exprime la loi de la conservation de la matière, les autres sont à la base de la représentation graphique utilisée), et où la dernière équation est d'un degré plus élevé par rapport à l'ensemble des inconnues. Cette résolution se ramène à la lecture des coordonnées d'un point défini par l'intersection d'une courbe et d'une droite.

Mais, en pratique, les équilibres isolés sont rares; plusieurs équilibres se produisent en même temps, et certains des constituants prennent part à plusieurs équilibres. Nous avons donné dans la première Partie la formule fondamentale de ces genres de calculs (<sup>1</sup>), il nous reste à montrer comment nous utiliserons nos méthodes graphiques à la résolution de cas concrets.

## MÉTHODE EMPLOYÉE POUR LE CALCUL DE L'ÉTAT D'UN SYSTÈME EN ÉQUILIBRE A LA TEMPÉRATURE T ET SOUS LA PRESSION INVARIABLE P.

Le problème mathématique consiste à résoudre un système d'équations exprimant l'existence de l'état d'équilibre dans les conditions imposées :

$$(183) \quad \begin{cases} K'_1 = f_1 \{ [a_1], [b_1], [c_1], [d_1] \}, \\ K'_2 = f_2 \{ [a_2], [b_2], [c_2], [d_2] \}, \\ K'_3 = f_3 \{ [a_3], [b_3], [c_3], [d_3] \}, \quad \dots \end{cases}$$

(<sup>1</sup>) Cette formule est

$$(184) \quad K'_a = K_a \frac{1}{\sigma^n},$$

où  $\sigma$  représente la concentration relative de l'équilibre considéré [voir définition, équation (19), *J. É. P.*, 31<sup>e</sup> cahier, p. 215],  $n$  la variation de cet équilibre,  $K_a$  la constante calculée sous la pression  $P$ ,  $K'_a$ , la constante calculée sous la pression  $\sigma \times P$ .

auquel il faut adjoindre les équations linéaires explicitant la loi de la conservation de la matière, ou celles implicitement contenues dans la définition des inconnues utilisées. La résolution d'un tel système ne peut être abordée que par la méthode des approximations successives; c'est une méthode longue, mais dont l'application est grandement facilitée par l'emploi de nos méthodes graphiques.

Après avoir déterminé les équilibres indépendants, nous calculerons d'abord les constantes  $K_a$  de chacun de ces équilibres, à la température  $T$  et sous la pression  $P$ , *pression totale* supportée par le système étudié, *que nous considérerons comme invariable*. Classons ces constantes par ordre de grandeur décroissante, et numérotons les équilibres correspondants (1), (2), (3), ..., (n); nous fixerons ensuite les nombres d'atomes des corps que nous introduirons initialement, et qui constitueront les molécules du système en équilibre dont nous voulons étudier la composition. Appelons cet état l'état  $1_0$ . Notre premier pas sera de former des molécules réelles à partir de ces atomes, et de combiner celles des molécules qui prennent part à l'équilibre (1), dans la mesure indiquée par la grandeur de la constante  $K'_a$ . Nous aurons ainsi défini un état  $1_1$ . Par une fiction de l'esprit nous immobiliserons l'équilibre (1) et nous ferons jouer l'équilibre (2); l'état précédemment calculé se trouvera modifié, de nouveaux composants apparaîtront; ce sera l'état  $1_2$ . A partir de ce nouvel état, nous en calculerons un autre, en immobilisant les deux premiers équilibres et en ne faisant jouer que le troisième; nous obtiendrons alors un nouvel état  $1_3$  et, en étendant notre calcul successivement à tous les équilibres, nous définirons finalement un état  $1_n$  dans lequel apparaîtront tous les constituants de l'équilibre d'ensemble que nous cherchons à déterminer. Cet état  $1_n$  ou  $2_0$  sera le point de départ d'un nouveau cycle d'approximations, que nous conduirons comme le précédent, chacune des réactions ayant à son tour la faculté de jouer, pendant que les autres seront immobilisées. La concentration relative de chacun des équilibres sera la somme  $\sigma$  des concentrations relatives de ses constituants et la formule fondamentale (184) déterminera la constante  $K'_a$  relative à chaque équilibre. Les cycles successifs d'approximation définiront une suite convergente <sup>(1)</sup> d'états  $2_0, 3_0, 4_0, \dots$  qui s'écarteront de moins en moins de l'état d'équilibre réel. Nous arrêterons nos calculs quand la différence entre les

---

(1) L'expérience des calculs montrant cette convergence, nous ne chercherons pas à la prouver mathématiquement.

deux derniers états obtenus sera de l'ordre de la précision de nos graphiques.

**Calculs des équilibres des différents groupes.** — Pour chacun des équilibres considérés, l'état final sera déterminé, d'une part par la constante  $K'_a$ , d'autre part par l'isocrase tracée d'après le nombre de molécules des corps constituant cet équilibre. Il est facile, par le jeu de la réaction d'équilibre considérée, de faire disparaître l'un des constituants : on détermine ainsi le point d'intersection de l'isocrase avec le périmètre du graphique représentant cet état d'équilibre. La somme des concentrations relatives  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$ , . . . des constituants de cet équilibre donnera la concentration partielle  $\sigma$  entrant dans l'équation fondamentale (184) <sup>(1)</sup>. La lecture des coordonnées du point d'intersection de la courbe  $K'_a$  et de l'isocrase ainsi déterminée indique dans quelle proportion se répartissent les atomes qui constituaient les composants introduits. Les relations utilisées pour cette répartition dépendent de l'ordre des équilibres; les paragraphes suivants donnent, suivant cet ordre, les formules auxquelles il faut faire appel pour le calcul des équilibres.

1° *Équilibres du premier ordre :*

$$(185) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Schéma } (r, -p), \\ \text{Équation } pA_r \rightleftharpoons rA_s. \end{array} \right.$$

(1) On pourra nous objecter que l'hypothèse qui consiste momentanément à supposer constante la concentration partielle  $\sigma$  d'un équilibre ne se trouve réalisée que dans le cas où cet équilibre est isolé; le calcul en est alors immédiat sans qu'il soit nécessaire de faire aucune autre correction. Au contraire, si un équilibre chimique n'est pas isolé, et c'est le cas dans lequel nous nous plaçons, la détermination des concentrations à l'équilibre ne pourrait se faire exactement que si l'on connaissait sa concentration partielle  $\sigma'$  qui est fonction des inconnues qu'on cherche à calculer et qui dépend aussi des concentrations des autres constituants. La résolution numérique rigoureuse de ce problème est très difficile; nous en donnerons le principe pages 107 et suivantes. La méthode d'approximation que nous utilisons permet de remplacer la concentration inconnue  $\sigma'$  par sa valeur approchée  $\sigma$  sans que l'erreur faite sur les concentrations à déterminer soit d'un ordre inférieur au second. Nous montrerons d'ailleurs (p. 106) que cette erreur diminue en même temps que la correction faite à chaque équilibre. Cette approximation faite sur  $\sigma$  a l'avantage de remplacer des calculs compliqués par des calculs plus simples. (Nous avons déjà signalé cette difficulté dans notre Première Partie, 31<sup>e</sup> cahier, p. 216-217.)

Nous appellerons  $[a_q]$ ,  $[a_s]$  les concentrations relatives (1) initiales des corps  $A_q$ ,  $A_s$  dans le mélange et  $[a'_q]$ ,  $[a'_s]$  leurs concentrations relatives après le calcul de cet équilibre.

La concentration relative de l'équilibre est

$$(186) \quad \sigma = [a_q] + [a_s] \quad (2).$$

L'exposant  $n$  de la formule fondamentale (184) est

$$(187) \quad n = r - p.$$

Le coefficient de dissociation  $\tau$  se déduit immédiatement de  $K'_a$  par lecture sur le graphique représentant  $K_a$  en fonction de  $\tau$  ou sur une table numérique appropriée. Le nombre de molécules de  $A_q$  initialement introduites étant représenté par

$$(188) \quad [a_q] + \frac{p}{r} [a_s] = [a_q]_0,$$

l'équilibre calculé sera formé de

$$(189) \quad \begin{cases} [a'_q] = (1 - \tau) \left\{ [a_q] + \frac{p}{r} [a_s] \right\} = (1 - \tau) [a_q]_0 \text{ molécules de } A_q, \\ [a'_s] = \frac{r}{p} \tau \left\{ [a_q] + \frac{p}{r} [a_s] \right\} = \frac{r}{p} \cdot \tau [a_q]_0 \quad \text{»} \quad \text{de } A_s. \end{cases}$$

Faisons rentrer les deux composants  $A_q$  et  $A_s$  dans l'ensemble de l'équilibre calculé. La somme des nouvelles concentrations n'est plus égale à l'unité mais à

$$(190) \quad 1 + [a'_q] + [a'_s] - [a_q] - [a_s].$$

Posons

$$(191) \quad [a'_q] + [a'_s] - [a_q] - [a_s] = n\xi_1 \quad (3).$$

Les corrections  $\Delta a$  à faire aux concentrations de *tous* les corps présents sont

(1) Il est avantageux de compter les concentrations en millièmes : on évite ainsi les erreurs dues aux virgules et les nombres considérés sont plus maniables.

(2) Voir note page précédente; calcul rigoureux, page 107.

(3) La quantité  $\xi_1$ , qui représente le « mouvement » de cet équilibre du premier ordre est donnée par l'expression

$$(192) \quad \xi_1 = \frac{\tau}{p} [a_q]_0 - \frac{[a_s]}{r};$$

c'est la variable chimique précédemment définie (cf. *J. E. P.*, 31<sup>e</sup> cahier, p. 227).

données par la formule générale

$$(193) \quad \Delta[a] = -[a] \frac{n\xi_1}{1+n\xi_1}.$$

dans laquelle  $[a]$  symbolise les concentrations de tous les constituants, qu'ils prennent part ou non à l'équilibre du premier ordre qu'on vient de calculer.

2° *Équilibres du second ordre :*

$$(194) \quad \begin{cases} \text{Schéma } (\beta, \gamma, -\alpha), \\ \text{Équation } \alpha A \rightleftharpoons \beta B + \gamma C. \end{cases}$$

Soient  $[a]$ ,  $[b]$ ,  $[c]$  les concentrations initiales des composants;  $[a']$ ,  $[b']$ ,  $[c']$ , leurs concentrations, après le calcul de cet équilibre.

La concentration relative de l'équilibre est

$$\sigma = [a] + [b] + [c] \quad (1);$$

l'exposant  $n$  de l'équation fondamentale (184) est

$$(195) \quad n = \beta + \gamma - \alpha.$$

On en déduit  $K'_a$ . L'isocrase sur laquelle se déplace le point représentatif de ce mélange gazeux est déterminée par la valeur de  $e$ .

La définition de  $e$  [formule (58), p. 2],

$$(196) \quad e = \frac{\gamma}{\beta} \frac{[b]}{[c]}$$

est valable quand le composant A est entièrement disparu de l'équilibre; si nous le faisons disparaître par décomposition selon l'équation (194), les  $[a]$  molécules présentes de A donnent naissance à

$$\begin{aligned} & \frac{\beta}{\alpha} [a] \text{ molécules de B,} \\ & \frac{\gamma}{\alpha} [a] \quad \text{»} \quad \text{de C.} \end{aligned}$$

La définition que nous venons de rappeler donne alors pour  $e$  la valeur

$$(197) \quad e = \frac{\gamma}{\beta} \frac{[b] + \frac{\beta}{\alpha} [a]}{[c] + \frac{\gamma}{\alpha} [a]} = \frac{[a] + \frac{\alpha}{\beta} [b]}{[a] + \frac{\alpha}{\gamma} [c]}.$$

---

(1) Voir note, page 56; calcul rigoureux, page 109.

Soient  $x, y, z$  les coordonnées trilineaires corrigées du point d'intersection M de l'isocrase  $e$  et de la courbe  $K'_a$  (<sup>1</sup>). Les nouvelles concentrations  $[a'], [b'], [c']$  devront être proportionnelles à  $x, y, z$ .

Nous pouvons calculer directement ces concentrations ou au moins l'une d'elles, et en déduire ensuite la variable  $\xi_2$ , de laquelle dépendent les différences

$$(199) \quad \begin{cases} [a'] - [a] = -\alpha\xi_2, \\ [b'] - [b] = \beta\xi_2, \\ [c'] - [c] = \gamma\xi_2. \end{cases}$$

Ou bien encore nous pouvons calculer directement  $\xi_2$ , en fonction de  $[a], [b], [c], x, y, z$ , et en déduire ensuite les valeurs des nouvelles coordonnées  $[a'], [b'], [c']$  par les formules (199).

Par combinaison des équations exprimant la proportionnalité des nouvelles concentrations aux coordonnées lues sur le graphique

$$(200) \quad \frac{[a] - \alpha\xi_2}{x} = \frac{[b] + \beta\xi_2}{y} = \frac{[c] + \gamma\xi_2}{z},$$

on obtient la résolution de ces deux problèmes

$$(201a) \quad \left\{ \begin{array}{l} [a'] = x \cdot \frac{\alpha b + \beta a}{\alpha y + \beta x} = \frac{\alpha b + \beta a}{\alpha k + \beta} \\ [b'] = y \cdot \frac{\alpha b + \beta a}{\alpha y + \beta x} = \frac{\alpha b + \beta a}{\alpha + \frac{\beta}{k}} \\ [c'] = z \cdot \frac{\gamma a + \alpha c}{\gamma x + \alpha z} = \frac{\alpha c + \gamma a}{\alpha + \frac{\gamma}{l}} \end{array} \right. \quad (200b)$$

et

$$(202a) \quad \xi_2 = \frac{\alpha y - \beta x}{\alpha y + \beta x} = \frac{\beta z - \gamma y}{\gamma y - \beta z} = \frac{\alpha z - \gamma x}{\alpha z + \gamma x}$$

ou

$$(202b) \quad \xi_2 = \frac{\alpha k - \beta}{\alpha k + \beta} = \frac{\alpha l - \gamma}{\alpha l + \gamma}.$$

(<sup>1</sup>) Ici nous supposons évidemment que la hauteur  $h$  du triangle est exactement égale à un mètre; les coordonnées sont les distances aux côtés, sans correction; mais l'hygrométrie du papier change parfois cette dimension de quelques millimètres: soit  $\Delta h$  la différence  $1^m - h$ . La correction à faire aux coordonnées mesurées est

$$(198) \quad \Delta x = x \cdot \Delta h, \quad \Delta y = y \cdot \Delta h, \quad \Delta z = z \cdot \Delta h.$$

Les groupes de formules (b) montrent qu'il n'est même pas utile de *mesurer* les nouvelles coordonnées  $x, y, z$ ; en effet, les seules inconnues entrant dans les formules (b) sont les rapports  $\frac{y}{x} = k$  et  $\frac{z}{x} = l$ , qu'il est facile de lire sur les côtés AB et AC en menant les droites CM et BM. Ainsi se trouve éliminée l'influence de l'hygrométrie du papier qui change la hauteur du triangle de référence. Ces formules étant homographiques par rapport à  $k$  et  $l$ , il est possible de s'aider de représentations graphiques simples pour calculer  $\xi_2$  et les nouvelles coordonnées  $[a'], [b'], [c']$ .

Les nouvelles concentrations étant ainsi fixées, elles reprennent leur place dans l'ensemble du système. Il faut alors corriger les concentrations de *tous les corps présents*, car leur somme n'est plus égale à 1, mais à  $1 + n\xi_2$ . La réduction à l'unité des nouvelles concentrations se fait comme pour les équilibres du premier ordre, en utilisant la formule (193).

### 3° Équilibres du troisième ordre :

$$(203) \quad \begin{cases} \text{Schéma } (1, 1, -1, -1); \\ \text{Équation } A + B \rightleftharpoons C + D. \end{cases}$$

Soient  $[a], [b], [c], [d]$  les concentrations avant le calcul de cet équilibre,  $[a'], [b'], [c'], [d']$  les nouvelles concentrations calculées; les pressions  $p_1$  et  $p_2$  sont alors données par

$$(204) \quad \begin{cases} p_1 = P \{ [a] + [c] \}, \\ p_2 = P \{ [b] + [d] \}. \end{cases}$$

La somme des concentrations demeurant invariable, la réduction des concentrations à l'unité sera inutile : la concentration relative de cet équilibre demeurera égale à

$$(205) \quad \sigma = [a] + [b] + [c] + [d] \quad (1).$$

La constante  $K_p$  de la loi d'action de masse, étant indépendante de la pression, est uniquement fonction de la température.

Les points d'intersection de l'isocrase avec les côtés du carré circonscrit au graphique s'obtiennent en faisant jouer la réaction (203) jusqu'à ce que l'un des constituants disparaisse : le rapport des concentrations des deux constituants qui forment alors l'autre membre de l'équation chimique détermine le

(1) Dans ce cas particulier, le calcul est rigoureux. Il suffit, pour qu'il en soit ainsi, que la contraction  $n$  soit nulle.

point sur le côté considéré :

$$(206) \left\{ \begin{array}{l} \text{Sur AB } \{ [B] = 0 \}, \quad \{ [a] > [b] \} \quad \frac{C'}{A'} = \frac{[c] + [b]}{[a] - [b]}; \quad \text{corps éliminé : B,} \\ \text{» BC } \{ [A] = 0 \}, \quad \{ [b] > [a] \} \quad \frac{B'}{D'} = \frac{[b] - [a]}{[d] + [a]}; \quad \text{» : A,} \\ \text{» DC } \{ [D] = 0 \}, \quad \{ [d] < [c] \} \quad \frac{C'}{A'} = \frac{[c] - [d]}{[a] + [d]}; \quad \text{» : D,} \\ \text{» AD } \{ [C] = 0 \}, \quad \{ [c] < [d] \} \quad \frac{B'}{D'} = \frac{[b] + [c]}{[d] - [c]}; \quad \text{» : C.} \end{array} \right.$$

On déterminera l'intersection qui fera tracer l'isocrase la plus courte. La direction de l'isocrase est déterminée par le sommet D et le point  $\frac{p_2}{p_1}$  de AB si  $p_2 < p_1$ ; ou le point  $\frac{p_1}{p_2}$  de BC, si  $p_2 > p_1$ . Les coordonnées  $x, (1-x), y, (1-y)$ , du point d'intersection de l'isocrase et de la courbe cotée K, permettent le calcul des nouvelles concentrations. On a en effet

$$(207) \quad \begin{cases} [a'] = p_1(1-x), & [c'] = p_1x, \\ [b'] = p_2y, & [d'] = p_2(1-y), \end{cases}$$

en appelant  $x$  et  $y$  les valeurs des coordonnées du point d'intersection de l'isocrase et de la courbe cotée  $K_a$ , corrigées au besoin de l'hygrométrie du papier.

*Remarques.* — 1° Ces calculs ne présentent en réalité aucune difficulté, mais leur longueur est parfois une cause d'erreur. Pour déceler les erreurs dès qu'elles apparaissent, il est bon de faire, après chaque calcul, et avant la réduction à l'unité qui suit ce calcul, la vérification que la somme des concentrations calculées excède bien l'unité de la quantité prévue :  $n\xi_1$  pour les équilibres du premier ordre,  $n\xi_2$  pour ceux du second ordre, et 0 pour ceux du troisième ordre.

2° Il est permis de se demander, si, après avoir fixé les nombres d'atomes des corps introduits, on les retrouverait, avec les mêmes proportions après avoir terminé le calcul d'ensemble. Le calcul de chaque équilibre conserve ces proportions, de même que la réduction à l'unité effectuée après chaque approximation; l'ensemble du calcul doit donc les conserver. L'examen des nombres calculés confirme cette opinion. Nous montrerons sur les exemples qui vont suivre (cf. *infra*, Chap. IV) la conservation des proportions des corps introduits qui légitime entièrement notre méthode de calcul.

## CHAPITRE II.

CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLÉCULAIRES DES GAZ A HAUTE TEMPÉRATURE.  
CONSTANTES DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES.

Nous devons maintenant faire appel aux données expérimentales pour poursuivre notre étude. La connaissance numérique des équilibres chimiques est accessible à l'expérience seule; il en est de même des chaleurs spécifiques des gaz. L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans la détermination des chaleurs spécifiques des gaz faisant appel à certaines fonctions mathématiques, que l'on retrouve dans le calcul des constantes des équilibres chimiques, il est avantageux de parler d'abord des chaleurs spécifiques.

**Chaleurs spécifiques moléculaires des gaz.** — Nos calculs d'équilibre vont nous conduire à utiliser les chaleurs spécifiques des gaz à haute température; nous serons même amené, dans la détermination des températures de combustion de certains mélanges gazeux, à extrapoler les valeurs des chaleurs spécifiques dans des zones de température demeurées jusqu'à présent peu accessibles à l'expérience. Les mesures des chaleurs spécifiques des gaz à température élevée, sont assez nombreuses. Les résultats trouvés sont souvent exprimés en fonction de la température par une fonction algébrique de celle-ci : l'accord entre les valeurs calculées et les mesures est parfait dans l'intervalle de température pour lequel la fonction a été calculée; mais dès qu'on s'écarte de cet intervalle, les divergences entre les valeurs extrapolées et les mesures d'autres expérimentateurs montrent que les fonctions algébriques sont impuissantes à représenter ces grandeurs.

La théorie moléculaire <sup>(1)</sup> vient heureusement à notre secours au milieu de ces difficultés. L'explication qu'elle donne de la variation de la chaleur spécifique des gaz avec la température permet de prévoir cette variation dans un domaine très étendu quand on a pu la mesurer dans une zone plus restreinte. Elle admet en effet que la chaleur spécifique dont l'origine se trouve dans les mouvements des molécules peut être considérée comme formée de deux parties : l'une invariable  $C_{p_0}$  ou  $C_{v_0}$ , l'autre  $C_s$  dépendant uniquement de la température et s'annulant au zéro absolu

$$(208) \quad C_p = C_{p_0} + C_s; \quad C_v = C_{v_0} + C_s.$$

---

<sup>(1)</sup> Pour l'exposé de cette théorie, cf. B. 11.

Pour les corps monoatomiques, la partie invariable existe seule : la molécule n'est susceptible que de translation : la chaleur spécifique moléculaire à volume constant est :

$$C_{v_0} = \frac{3}{2} R \quad (1),$$

et la chaleur spécifique moléculaire à pression constante (la seule que nous considérerons ici) :

$$C_{p_0} = \frac{5}{2} R.$$

Pour les molécules diatomiques, cette partie invariable doit s'augmenter de l'énergie de rotation, ce qui donne

$$C_{p_0} = \frac{7}{2} R \quad \text{ou} \quad C_{p_0} = \frac{8}{2} R,$$

suivant la constitution de la molécule.

Les molécules diatomiques et polyatomiques sont en outre susceptibles de vibrations intramoléculaires : ces vibrations dépendent étroitement de la température. Dans un volume déterminé d'un gaz, un certain nombre de molécules pourront être animées d'oscillations de fréquence déterminée et le nombre de ces molécules croît avec la température ; la quantité de chaleur  $dQ$  transformée en vibrations dans l'échauffement de la température  $T$  à la température  $T + dT$ , est égale à

$$(209) \quad dQ = C_s dT,$$

formule dans laquelle  $C_s$  est donnée par

$$(210) \quad C_s = R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} = \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

La fréquence  $\nu$  est la fréquence des vibrations intramoléculaires, vibrations qui se traduisent souvent dans les spectres des gaz par les bandes d'absorption ; ce sont des grandeurs susceptibles de mesures précises. On en déduira la grandeur  $\frac{h\nu}{k}$  que l'on appelle  $\Theta = \frac{h\nu}{k}$ . Cette valeur  $\Theta$  s'appelle *température caractéristique* du corps considéré. La fraction de la chaleur spécifique moléculaire dépendant de la température est donc fonction du seul quotient  $\frac{\Theta}{T}$ . La formule (210) due à Einstein est souvent écrite  $\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ . On en trouvera une table dans les *Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen*, 5<sup>e</sup> édition, 1<sup>er</sup> supplément, p. 702. [La table donne en réalité  $C_s = 3\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ .] Pour faciliter

---

(1) La valeur de  $R$  adoptée est  $R = 1,9857$  cal/degé.

l'emploi de cette fonction, nous avons construit un nomogramme <sup>(1)</sup> donnant immédiatement  $\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$  en fonction de  $\Theta$  et de  $T$  (voir Annexe, Planche 1).

Les molécules polyatomiques ont plusieurs fréquences de vibrations caractéristiques. Dans ce cas la fraction  $C_v$  de la chaleur spécifique sera la somme des fonctions  $\varphi$  relatives à chaque température  $\Theta$ , chacune des fonctions  $\varphi$  étant multipliée par le « poids statistique » de la fréquence d'oscillation correspondante.

L'accord de la théorie et de l'expérience est *en général* excellent. Les valeurs de  $\Theta$  calculées d'après les fréquences  $\nu$  donnent des chaleurs spécifiques très voisines des valeurs de  $\Theta$  déduites des mesures expérimentales de chaleurs spécifiques; de plus, la forme transcendante des fonctions  $\varphi$  représente beaucoup mieux les variations des chaleurs spécifiques sur de grands intervalles de température que ne le faisaient les fonctions algébriques : il est donc légitime de les adopter pour les extrapolations. Nous disons *en général* : deux gaz, l'oxygène et l'azote, présentent en effet des différences inexplicables entre les chaleurs spécifiques mesurées et celles qui se déduisent des données spectroscopiques. On peut cependant représenter pour ces deux gaz les variations de  $C_v$  avec la température en choisissant des valeurs convenables de  $\Theta$ , déduites de ces mesures <sup>(2)</sup>.

La chaleur spécifique  $C_v$  [formule (210)] est la chaleur spécifique *vraie* à la

<sup>(1)</sup> On trouverait un abaque donnant  $C_v$  dans (B. 11c), p. 230. Notre nomogramme à points alignés est de lecture plus facile et donne, en plus de  $C_v$ , trois autres fonctions du rapport  $\frac{\Theta}{T}$ .

<sup>(2)</sup> Des mesures récentes (voir B. 12a) ont fait disparaître l'anomalie qui subsistait pour les chaleurs spécifiques de l'azote et de l'oxygène : les chaleurs spécifiques observées (déterminées par la méthode de Lummer-Pringsheim) confirment les valeurs des températures caractéristiques déduites des mesures optiques (2220 et 3340). La différence entre les valeurs anciennes des chaleurs spécifiques déduites des mesures de la vitesse du son et les nouvelles valeurs observées est attribuée à la grandeur du temps nécessaire à la transformation en énergie d'oscillation de l'énergie de translation des molécules soumises à la propagation des ondes sonores. Bien qu'une telle cause d'erreur soit admissible [surtout pour des ultrasons (voir B. 12b); d'autres observations de Wohl semblent aussi le confirmer (voir B. 23b, p. 138)], il semble que les auteurs n'aient pas envisagé toutes les erreurs dont peuvent être entachées les mesures indirectes des chaleurs spécifiques des gaz par l'intermédiaire de la vitesse du son. Nos calculs ont été faits avec les valeurs de  $\Theta$  admises antérieurement à ces nouvelles recherches (2540 pour O<sup>2</sup>, 3800 pour N<sup>2</sup> au lieu de 2220 et 3340). Il en résulte que nos chiffres sont légèrement erronés; nous indiquerons à chaque fois le sens de l'erreur commise.

température  $T$ . La valeur qui nous intéresse est la chaleur spécifique *moyenne* entre une température fixe  $t_0$  et  $T$ . Pour la commodité des calculs, nous avons adopté la température initiale  $t_0 = 18^\circ \text{C.}$ , soit  $291^\circ$  absolus. Les chaleurs spécifiques moyennes entre  $t_0$  et  $T$  sont données par le quotient (nous indiquons la valeur moyenne de  $C_s$  par  $\bar{C}_s$ ) :

$$(211) \quad \bar{C}_s = \frac{1}{T - t_0} \int_{t_0}^T C_s dT = \frac{1}{T - t_0} \left[ \int_0^T C_s dT - \int_0^{t_0} C_s dT \right].$$

Les tables de *Landolt* donnent (premier supplément, p. 703), les valeurs des intégrales  $\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_s dT$  (1). Nous les avons utilisées pour dresser les tables des chaleurs spécifiques moyennes entre  $t_0$  et  $T$  que nous donnons en annexe. En appelant, pour simplifier  $E\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ , l'intégrale

$$(212) \quad E\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \int_0^T \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) dT = U - U_0,$$

le calcul de la chaleur spécifique moyenne d'oscillation entre  $t_0$  et  $T$  s'exprime par

$$(213) \quad \bar{C}_s = \frac{1}{T - t_0} \sum \left[ E\left(\frac{\Theta}{T}\right) - E\left(\frac{\Theta}{t_0}\right) \right],$$

la sommation  $\Sigma$  s'étendant aux différentes températures caractéristiques, affectées de leurs poids respectifs. Nous symboliserons ce calcul par

$$(214) \quad \bar{C}_s = \sum \frac{E(\Theta)}{T - t_0}.$$

Nous donnons ci-après une table des valeurs des chaleurs spécifiques des principaux corps à l'état gazeux, conçue d'après les idées que nous venons de rappeler (2). Cette table contient en outre les valeurs des constantes chimiques des mêmes substances, d'après des recherches basées sur l'étude des spectres et de la configuration des molécules.

(1) Nous donnons aussi sur le nomogramme (Annexe, Planche 1) la valeur de  $\frac{U - U_0}{T}$  en fonction de  $T$  et de  $\Theta$  : les deux échelles à double graduation situées à droite de ce nomogramme représentent les valeurs des fonctions de  $\frac{\Theta}{T}$ . Pour utiliser les échelles situées à droite, on lira  $\Theta$  à droite sur l'échelle médiane et pour les échelles de gauche (qui représentent  $C_s$  et  $\frac{U - U_0}{T}$ ),  $\Theta$  sera pris à gauche sur cette même échelle médiane.

(2) Pour les indications d'auteurs, consulter l'annexe bibliographique p. 157, sous le titre Chaleurs spécifiques (B.C.S., 1, 2, ...).

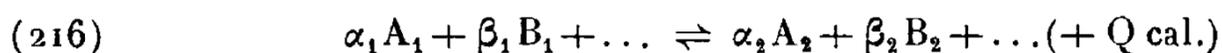
TABLEAU III.  
CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLÉCULAIRES DES CORPS À L'ÉTAT GAZEUX.

Substance.	$C_{p0}$ .	$C_v$ (fonction de la température caractéristique). $C_v = \Sigma p \cdot \varphi \left( \frac{\Theta}{T} \right)$ , $\bar{C}_v = \Sigma p \frac{E(\Theta)}{T - t_0}$ , $p$ : poids statistique relatif à la vibration de température caractéristique $\Theta$ .	Constantes chimiques.
A l'état atomique (H, S, O, N, ...).	$\frac{5}{2} R = 4,964$	$C_v = 0$	Données par la formule (1): $i = -1,587 + 1,5 \log M$ $+ \log g_e$ (215)
H <sub>2</sub> (2).....	$\frac{7}{2} R = 6,950$	$E \left( \frac{6140}{T} \right)$	-3,363 (5) (temp. $\geq 400^\circ$ K.)
O <sub>2</sub> (3).....	»	$E \left( \frac{2540}{T} \right)$ (5) indique $\Theta = 2220$	+0,531 »
OH (4).....	»	$E \left( \frac{5100}{T} \right)$	-0,561 » (temp. $\geq 300^\circ$ K.)
CO (3).....	»	$E \left( \frac{3090}{T} \right)$	+0,159 »
N <sub>2</sub> (3).....	»	$E \left( \frac{3800}{T} \right)$ (5) indique $\Theta = 3340$	-0,175 »
F <sub>2</sub> (5).....	»	$E \left( \frac{1610}{T} \right)$	+0,29 »
Cl <sub>2</sub> (5).....	»	$E \left( \frac{790}{T} \right)$	+1,45 »
Br <sub>2</sub> (5).....	»	$E \left( \frac{465}{T} \right)$	+2,49 »
I <sub>2</sub> (5).....	»	$E \left( \frac{305}{T} \right)$	+2,99 »
S <sub>2</sub> (5).....	»	$E \left( \frac{1030}{T} \right)$	+1,08 »

HF (5).....	$\frac{7}{2}R=6,950$	$E\left(\frac{5670}{T}\right)$	-1,10 (5)
HCl (5).....	»	$E\left(\frac{4130}{T}\right)$	-0,419 »
HBr (5).....	»	$E\left(\frac{3660}{T}\right)$	+0,197 »
HI (6).....		$C_p=6,5 + 0,001T$	+0,609 »
NO (5).....	»	$E\left(\frac{2680}{T}\right)$	+0,852 » (temp. $\geq 300^\circ K.$ )
CO <sub>2</sub> (5).....	$\frac{7}{2}R=6,950$	$2E\left(\frac{990}{T}\right) + E\left(\frac{1730}{T}\right) + E\left(\frac{3200}{T}\right)$	+0,73 »
CS <sub>2</sub> (5).....	»	$2E\left(\frac{1070}{T}\right) + E\left(\frac{940}{T}\right) + E\left(\frac{2100}{T}\right)$	+0,68 »
N <sub>2</sub> O (5).....	»	$2E\left(\frac{500}{T}\right) + E\left(\frac{1830}{T}\right) + E\left(\frac{3180}{T}\right)$	+0,008 »
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (5).....	»	$2E\left(\frac{1040}{T}\right) + 2E\left(\frac{1900}{T}\right) + E\left(\frac{2820}{T}\right) + E\left(\frac{4690}{T}\right) + E\left(\frac{4820}{T}\right)$	
H <sub>2</sub> O (5).....	$\frac{8}{2}R=7,943$	$E\left(\frac{2290}{T}\right) + 2E\left(\frac{5370}{T}\right)$	-1,91 »
SO <sub>2</sub> (5).....	»	$E\left(\frac{750}{T}\right) + E\left(\frac{1640}{T}\right) + E\left(\frac{1920}{T}\right)$	-1,66 »
NH <sub>3</sub> (5).....	»	$E\left(\frac{1380}{T}\right) + 2E\left(\frac{2330}{T}\right) + 3E\left(\frac{4770}{T}\right)$	
PH <sub>3</sub> (5).....	»	$E\left(\frac{1420}{T}\right) + 2E\left(\frac{1610}{T}\right) + 3E\left(\frac{3330}{T}\right)$	
AsH <sub>3</sub> (5).....	»	$E\left(\frac{1440}{T}\right) + 2E\left(\frac{1300}{T}\right) + 3E\left(\frac{3040}{T}\right)$	
CH <sub>4</sub> (7).....	»	$3E\left(\frac{4350}{T}\right) + 6E\left(\frac{2000}{T}\right)$	-1,94 »

**Calcul des constantes des équilibres chimiques** (1). — L'expérience permet en général la mesure des dissociations; certaines méthodes permettent même de les mesurer jusqu'à des températures élevées. La thermodynamique des réactions chimiques coordonne les valeurs numériques trouvées, et ses formules permettent de calculer les constantes de l'équilibre chimique à toute température.

Soit l'équation chimique représentant un équilibre en phase homogène



dont nous voulons calculer la constante d'équilibre

$$(217) \quad K_p = \frac{[A_2]^{\alpha_2} \cdot [B_2]^{\beta_2} \dots}{[A_1]^{\alpha_1} \cdot [B_1]^{\beta_1} \dots}$$

Cette constante d'équilibre  $K$  est liée à la température par l'équation

$$(218) \quad \frac{d}{dT} \text{LK}_p = - \frac{Q_T}{RT^2}$$

Dans cette équation,  $Q_T$  représente, mesurée en petites calories, la chaleur dégagée dans la réaction (216), effectuée sous pression constante, à la température  $T$ : elle est une fonction de  $T$ . Pour intégrer correctement l'équation (218), nous devons expliciter  $Q_T$  en fonction de  $T$ . La formule de Kirchhoff résout ce problème: elle nous donne en effet:

$$(219) \quad Q_T = Q_0 - \int_0^T \Sigma C_p dT.$$

Dans l'application de cette formule, les  $C_p$  représentent les capacités calorifiques des divers constituants de l'équilibre, et la somme  $\Sigma$  est calculée en affectant du signe — les chaleurs spécifiques des corps réactants et du signe + celles des corps résultants (2).

Les constituants étant tous gazeux, les chaleurs spécifiques  $C_p$  ont les expres-

(1) L'absence de tout travail d'ensemble sur les constantes des équilibres chimiques nous a conduit à intercaler cet exposé dans notre étude sur le calcul numérique des équilibres. Dans cet exposé, qui n'a pas la prétention d'être original (une partie des matériaux a été empruntée à B. 13), nous avons cherché à coordonner les faits connus et à mettre quelque peu d'ordre dans un domaine où l'absence de conventions suivies et l'incohérence des notations entretenaient une confusion regrettable.

(2) Cette convention de signe sera conservée, car elle coïncide avec la convention relative à l'écriture de  $K$ , qui s'exprime par un produit en donnant aux corps résultants un exposant positif, aux corps réactants un exposant négatif.

sions indiquées ci-dessus (voir p. 62 et suivantes).

$$(208) \quad C_p = C_{p_0} + C_s.$$

L'équation définissant  $L K_p$  est alors :

$$(220) \quad \frac{d}{dT} L K_p = - \frac{Q_0 - T \sum C_{p_0} - \int_0^T \sum C_s dT}{RT^2}.$$

L'intégration immédiate de cette équation donne [en tenant compte du passage des logarithmes népériens (L) aux logarithmes vulgaires (log) (1)]

$$(221) \quad \log K_p = \frac{Q_0}{4,572T} + \frac{1}{1,9857} (\sum C_{p_0}) \log T + \frac{1}{4,572} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum C_s dT + I_K.$$

L'application de cette formule (221) au calcul de la constante  $K_p$  relative à l'équilibre (216) se fera de la manière suivante :

1° Les chaleurs de réaction sont en général mesurées à une température  $T$  voisine de  $t_1 = 18^\circ \text{C}$ . ( $T_1 = 291^\circ \text{K}$ ).

On déduira  $Q_0$  de  $Q_T$  par la formule de Kirchhoff

$$(222) \quad Q_0 = Q_{T_1} + \int_0^{T_1} \sum C_p dT.$$

Dans ce calcul on peut sans erreur sensible remplacer  $C_p$  par  $C_{p_0}$ , la chaleur spécifique d'oscillation  $C_s$  étant en général négligeable aux températures inférieures à  $T_1$  :

$$(223) \quad Q_0 = Q_T + T \cdot \sum C_{p_0}.$$

La sommation  $\Sigma$  affectant le signe — aux corps réactants ( $A_1, B_1, \dots$ ), le signe + aux corps résultants ( $A_2, B_2, \dots$ ) (formule 216).

2° Dans le second terme,  $C_{p_0}$  est cette somme qui vient d'être calculée.  $C_{p_0}$  étant souvent donné en multiple de  $R$ , le nombre 1,9857 (égal à  $R$ ) disparaît ainsi du coefficient de  $\log T$ .

3° L'intégrale double du troisième terme doit être exprimée en fonction de  $C_s = \varphi \left( \frac{\Theta}{T} \right)$ . Cette intégrale a été calculée : les Tables de *Landolt-Börnstein* la donnent (2) sous le titre —  $\frac{F - F_0}{T}$  (1° supplément p. 703 et 704),

$$(224) \quad - \frac{F - F_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_s dT = \frac{1}{T} \int_0^T C_s dT - \int_0^T \frac{C_s}{T} dT.$$

(1)  $R \times L. 10 = 1,9857 \times 2,30258 \dots = 4,5722 \dots$ ; l'inverse,  $\frac{1}{R.L. 10} = 0,2187$ .

(2) Les nombres donnés dans cette table sont calculés pour des solides, donc avec trois

Les valeurs des températures caractéristiques  $\Theta$  sont celles qui sont indiquées dans le tableau des chaleurs spécifiques moléculaires (p. 66); elles devront être prises avec le même poids statistique.

4° La constante d'intégration  $I_k$  peut être déduite des mesures expérimentales faites sur ces équilibres. Il est avantageux de faire le calcul de la constante pour des conditions expérimentales différentes; la moyenne des valeurs trouvées sera prise pour constante définitive  $I_k$  introduite dans l'équation (221). On peut également déduire les constantes chimiques de considérations sur la structure des molécules; nous utiliserons ces constantes dans le seul cas où l'absence de mesures précises d'équilibre ne permet pas de calculer la constante d'intégration  $I_k$ . Dans ce cas, cette constante est la somme algébrique des constantes  $i$  des constituants de l'équilibre qu'on obtient en affectant du signe + les constantes des corps résultants et du signe — les constantes des corps réactants. On trouvera dans le tableau des chaleurs spécifiques moléculaires des principaux corps les valeurs des constantes chimiques correspondantes. La formule ci-dessous résume l'ensemble des opérations à effectuer :

$$(225) \quad \log K_p = \frac{Q_T + T [\sum \nu_2 C_{p_2} - \sum \nu_1 C_{p_1}]}{4,572 T} + \frac{1}{1,9857} [\sum \nu_2 C_{p_2} - \sum \nu_1 C_{p_1}] \log T \\ + \frac{1}{4,572} \left[ \sum p_2 F \left( \frac{\Theta_2}{T} \right) - \sum p_1 F \left( \frac{\Theta_1}{T} \right) \right] + I_k (= \sum \nu_2 i_2 - \sum \nu_1 i_1),$$

dans laquelle les indices (1) et (2) sont relatifs aux corps du premier et du deuxième membre; les  $\nu$  représentent les coefficients de l'équation chimique et les  $p$  les poids statistiques des différentes températures caractéristiques. Dans toutes ces formules le symbole  $T$  indique la température absolue, et la pression  $P$  est mesurée en atmosphères. Les valeurs de  $K_p$  calculées sont donc relatives à des équilibres réalisés sous la pression de 1 atmosphère.

La liste ci-dessous contient les fonctions  $K_p$  relatives aux principaux équilibres. Nous avons utilisé, quand cela nous a été possible (connaissance des températures caractéristiques des constituants de ces équilibres), les fonctions transcendantes  $F \left( \frac{\Theta}{T} \right)$  qui permettent l'extrapolation des résultats en dehors

degrés de liberté. Ces nombres devront être divisés par trois pour être utilisés ici. Le nomogramme établi (voir Annexe, Planche 1) pour représenter les fonctions  $\varphi$ ,  $E$ ,  $F$  et  $S$  donne les valeurs de ces quantités pour un seul degré de liberté : on les prendra donc telles quelles, sans aucune correction.

des intervalles de température pour lesquels ont été calculées les constantes. En l'absence de détermination des températures caractéristiques, nous avons indiqué pour quel intervalle de température ont été calculées les formules toutes les fois que nous avons pu le connaître; les références bibliographiques, mises entre crochets, sont réunies en annexe, page 157. [Rubriques B. E. C. (Équilibres chimiques).]

*Remarques.* — 1° Nous avons observé fréquemment l'incohérence des notations employées : les coefficients fractionnaires sont tantôt employés, tantôt rejetés dans l'écriture des équations chimiques; parfois à quelques pages de distance, des équations chimiques de même forme manifestent cette différence d'écriture. Il serait désirable de ramener quelque unité dans ce désordre et le plus simple serait *de conserver aux équations chimiques des coefficients entiers* : l'écriture de la fonction  $K_p$  s'en trouve simplifiée. D'ailleurs on passe facilement des formules donnant  $\log K_p$  fractionnaire, à celles que nous proposons en multipliant leur second membre par le plus petit nombre qui rend entiers les coefficients de l'équation chimique pour lesquelles on les a calculées.

La même remarque peut se faire aussi sur l'ordre dans lequel est écrite la réaction chimique, ainsi que sur la forme d'écriture de la fonction  $K$ ; le désordre fréquent des notations rend difficiles les calculs, et prête à de nombreuses erreurs. Les conventions que nous avons données sont simples, et permettent d'écrire la fonction  $K_p$  sans erreur possible dans presque tous les cas (1). Nous donnons ci-après les formules relatives aux principaux équilibres chimiques homogènes, écrites en tenant compte des conventions adoptées.

2° Dans le premier Chapitre de la seconde Partie (équilibres du premier ordre), nous avons indiqué l'importance du facteur numérique  $\left(\frac{r^r}{p^p}\right)$  qui figure

---

(1) Rappelons ces conventions : 1° L'équation chimique est écrite de telle manière que la somme des coefficients des corps du second membre soit supérieure ou au moins égale à la somme des coefficients des corps du premier membre; 2° dans l'intérieur de chaque membre, les constituants sont écrits dans l'ordre où leurs coefficients dans l'équation chimique sont ordonnées par grandeur décroissante; 3° dans l'expression de  $K_p$  ou  $K_a$ , les corps du deuxième membre figurent au numérateur, ceux du premier membre au dénominateur. Le seul cas où l'on pourrait alors hésiter serait celui d'un équilibre du troisième ordre, à variation nulle; on pourrait convenir d'écrire l'équation chimique de telle sorte que le corps de masse moléculaire la plus grande soit dans le premier membre; ainsi la réaction du gaz à l'eau s'écrirait :  $H^2 + CO^2 = CO + H^2O$ .

dans l'expression de  $K_a$  en fonction du coefficient de dissociation  $\tau$ . Qu'il nous soit permis d'y revenir plus longuement ici.

La définition que nous avons donnée du coefficient de dissociation d'un corps (rapport du nombre de molécules dissociées au nombre de molécules *initialement* présentes) est adoptée par la plupart des auteurs. La fonction  $K_a$  qui en dérive devrait être unique; or elle diffère suivant les auteurs de ce même facteur  $\frac{r^r}{p^p}$ ; l'incertitude des valeurs expérimentales s'augmente donc encore de la confusion introduite par cette différence, ce qui n'est pas pour faciliter le travail.

L'exemple de la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique est assez caractéristique à ce sujet et témoigne de quelles précautions on devrait s'entourer dans ce genre de calculs. Les Tables de *Landolt-Börnstein* donnent la formule suivante (B. E. C. 1 b) :

$$(226) \quad \log \frac{\tau^2}{1-\tau^2} P = -\frac{19700}{T} + 4,89.$$

Nous nous sommes reporté au Mémoire original d'où est extraite cette formule (LANGMUIR, *Z. f. Elch.*, 23, 1917, p. 217). L'auteur utilise, au lieu du coefficient de dissociation  $\tau$ , la concentration  $x$  de l'hydrogène atomique dans le mélange en équilibre; la fonction  $K_p$  est alors définie correctement par l'égalité

$$(227) \quad K_p = \frac{(p_H)^2}{p_{H_2}} = P \frac{x^2}{1-x}.$$

La pression  $P$  étant mesurée en millimètres, la formule donnée par Langmuir est

$$(228) \quad \log K_p = \log \left( P \frac{x^2}{1-x} \right) = -\frac{19700}{T} + 7,77.$$

Nous allons transformer cette formule pour l'exprimer au moyen des variables habituelles; en ramenant l'unité de pression à être l'atmosphère,  $K_p$  sera divisé par 760; son logarithme diminuant de  $\log 760 (= 2,880)$ , la constante deviendra  $7,77 - 2,88 = 4,89$ . Nous devons aussi passer de la concentration  $x$  de l'hydrogène atomique au taux de dissociation  $\tau$ ; cette dernière quantité se déduit de la première par

$$(229) \quad \tau = \frac{\frac{x}{2}}{1 - \frac{x}{2}} = \frac{x}{2-x}.$$

Si nous exprimons  $K_p$  (227) en fonction de  $\tau$  nous trouvons

$$(230) \quad K_p = P \cdot \frac{4\tau^2}{1-\tau^2}.$$

La formule correcte qui traduit exactement celle de Langmuir est donc

$$(231) \quad \log P \frac{4\tau^2}{1-\tau^2} = -\frac{19700}{T} + 4,89.$$

Cette formule diffère par le facteur 4 de la formule des Tables de Landolt (226) qui traduit les résultats de Langmuir. La complication des variables de Langmuir est en partie responsable de cette différence (1).

Ces deux formules donnent d'ailleurs des résultats assez différents : sous la pression atmosphérique nous avons pour :

$$\left. \begin{array}{l} K_p = 1 \\ K_p = 0,1 \\ K_p = 0,01 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{d'après} \\ \text{notre formule} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \tau = 0,4472 & \text{et} \\ \tau = 0,1561 & \text{et} \\ \tau = 0,0498 & \text{et} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \tau = 0,7071 \\ \tau = 0,3015 \\ \tau = 0,0995 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{d'après la formule} \\ \text{de Landolt.} \end{array}$$

Cette différence est d'autant plus grande que la constante  $K_p$  est plus petite, et aux faibles valeurs de cette constante, notre formule donne une dissociation  $\tau$  qui n'est que la moitié de celle que définit l'autre formule.

On voit donc le soin qu'il faut prendre dans la transcription des formules relatives aux constantes d'équilibre, et spécialement, l'importance du facteur numérique  $\frac{4}{P}$  dans l'expression de  $K_p$  pour les équilibres du premier ordre.

#### ÉQUILIBRES DU PREMIER ORDRE (2).

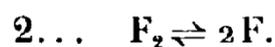
1...  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ .

$$\log K_p = -\frac{22025}{T} + 1,5 \log T - \frac{1}{4,572} F\left(\frac{6140}{T}\right) + 0,797 \quad (\text{B. E. C. } 1 \text{ a et } b).$$

Remarque : (B. E. C. 14 c) donne la formule exacte pour  $K_p$  avec  $I_k = +0,55$ .

(1) Une erreur analogue est à relever au sujet des formules donnant la dissociation du chlore :  $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$ . Le premier volume des *Tables de Landolt* donne les valeurs de  $K_p$  relatives à cette dissociation calculées pour la fonction  $P \cdot \tau^2 / (1 - \tau^2)$  (une note nous prévient même que  $\log 4$  a été retranché de la constante) mais, dans le premier supplément (p. 789), la formule inscrite a été calculée d'après les auteurs (14 c et d), sans tenir compte que ces auteurs ont défini  $K_p = 4 \cdot P \tau^2 / (1 - \tau^2)$ ; il s'ensuit une erreur semblable à celle qui existe pour la dissociation de l'hydrogène :  $\log K_p$  et ses valeurs numériques calculées d'après la formule du premier supplément du *Landolt* diffèrent de  $0,60 = \log 4$ . (Les formules donnant les dissociations du brome et de l'iode, données par le premier volume du *Landolt*, ne sont point entachés de cette erreur.)

(2) Pour les abréviations bibliographiques : L. B. 5, etc., voir bibliographie, page 156.



Les mesures spectroscopiques indiquent une chaleur de dissociation

$$Q = 76 \pm 2^{\text{Cal.}} \text{ (B. E. C. 2, } a) \text{ ou } 64^{\text{Cal.}},6 \text{ (2, } b),$$

mais aucune mesure ne permet de formuler cet équilibre.



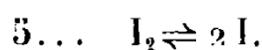
$$\log K_p = - \frac{12244}{T} + 1,5 \log T - \frac{1}{4,572} F\left(\frac{790}{T}\right) + 1,18.$$

$Q_T$  d'après L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1615;  $I_k$  : moyenne <sup>(1)</sup> d'après L. B. 5, 1<sup>er</sup> S., p. 789 (1000-2500;  $\pm 0,08$ ), (B. E. C. 14 c) donne  $I_k = +1,366$ , ailleurs  $I_k = 1,321$  (14 d), avec  $\Theta = 902$ .



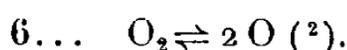
$$\log K_p = - \frac{9700}{T} + 1,5 \log T - \frac{1}{4,572} F\left(\frac{465}{T}\right) + 1,24.$$

$Q_T$  d'après L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1615;  $I_k$ , moyenne calculée d'après L. B. 5, II, p. 1417 (2000-2500;  $\pm 0,02$ ).



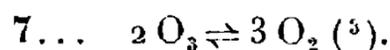
$$\log K_p = - \frac{7593}{T} + 1,5 \log T - \frac{1}{4,572} F\left(\frac{305}{T}\right) + 1,20.$$

$Q_T$  d'après L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1615. Valeur peu différente : I. C. T., VII, p. 418;  $I_k$  moyenne calculée d'après L. B. 5, II, p. 1417 (1000-2500;  $\pm 0,03$ ).



$$\log K_p = - \frac{25480}{T} + 1,5 \log T - \frac{1}{4,572} F\left(\frac{2540}{T}\right) + 1,815.$$

$Q_T$  : L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1615;  $I_k = 2i_0 - i_0, i_0, i_0$  : L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., p. 1253, formule (IV) (cf. Table des chaleurs spécifiques et constantes chimiques, p. 66).



$$(a) \quad \log K_p = + \frac{15514}{T} + 5,5 \log T - 1,22 \cdot 10^{-3} T + 1,35 \cdot 10^{-7} T^2 + 9,8.$$

<sup>(1)</sup> L'indication « moyenne » ou « moyenne calculée d'après... » exprime que la formule donnée par la référence a été transformée en utilisant les températures caractéristiques et que la constante  $I_k$  adoptée est la moyenne des valeurs recalculées dans cette transformation. L'intervalle de températures (absolues) dans lequel a été fait le nouveau calcul est indiqué entre parenthèses, ainsi que l'erreur sur  $\log K_p$  dans le passage de l'ancienne formule à la nouvelle.

<sup>(2)</sup> Voir la note <sup>(2)</sup> page 64. La valeur exacte de  $\Theta$  est 2220 au lieu de 2540.

<sup>(3)</sup> L'habitude est d'écrire :  $K_p = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$ , car on considère la formation de l'ozone à partir de l'oxygène; les valeurs de  $\log K_p$  obtenues sont celles que nous calculerions d'après notre formule, mais changées de signes.

D'après I. C. T., VII, p. 231.

$$(b) \quad \log K_p = \frac{14872}{T} + 1,75 \log T + 2,6 \quad (\text{B. E. C. 3}).$$

8...  $S_2 \rightleftharpoons 2S$ .

$$\log K_p = -\frac{22355}{T} + 1,5 \log T - \frac{1}{4,572} F\left(\frac{1030}{T}\right) + 5,23.$$

$Q_T$  : L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1615;  $I_k$  : à 2300 abs.  $\tau = 0,5$  (L. B. 5, II, p. 1417).

9...  $3S_8 \rightleftharpoons 4S_6$ .

$$\log K_p = -\frac{29000 + 2T}{4,572T} + 1,75 \log T + 4,3.$$

D'après L. B. 5, II, p. 1417 (B. E. C. 4).

10...  $S_6 \rightleftharpoons 3S_2$ .

$$\log K_p = -\frac{64000 + 4T}{4,572T} + 3,5 \log T + 6,2.$$

Même référence que l'équilibre n° 9.

11...  $Se_6 \rightleftharpoons 3Se_2$  (B. E. C. 5).

12...  $N_2 \rightleftharpoons 2N$  <sup>(1)</sup>,

$$\log K_p = -\frac{45188}{T} + 1,5 \log T - \frac{1}{4,573} F\left(\frac{3800}{T}\right) + 1,643,$$

$Q_T$  : L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1615;  $I_k = 2i_N - i_N$ , d'après L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1253, formule (IV).

13...  $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$  (B. E. C. 6).

14...  $As_4 \rightleftharpoons 2As_2$  (B. E. C. 5).

15...  $C_2 \rightleftharpoons 2C$ .

On connaît seulement  $Q \simeq 160^{cal}$  (Spectroscopie) (L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1615).

16...  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ,

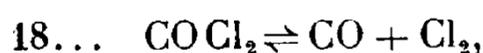
$$\log K_p = -\frac{2692}{T} + 1,75 \log T + 4,83 \cdot 10^{-3}T - 7,144 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,062$$

(B. E. C. 7).

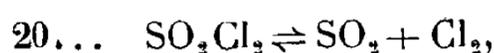
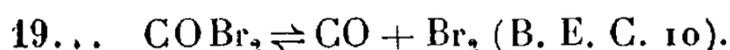
17...  $3(CH_3)_2O \rightleftharpoons [(CH_3)_2O]_3$  (B. E. C. 8).

(1) Voir note (2) page 64. La valeur exacte de  $\Theta$  est 3340 au lieu de 3800.

## ÉQUILIBRES DU SECOND ORDRE.

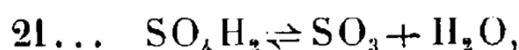
1° *Équilibres du type* (1, 1, -1);  $n = 1$ .

$$\log K_p = -\frac{5710}{T} + 5,46 \quad (\text{B. E. C. 9}).$$

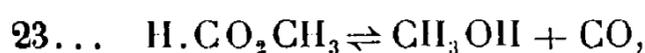
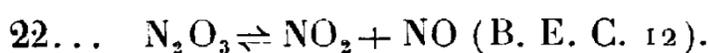


$$\log K_p = -\frac{2250}{T} + 1,75 \log T - 4,55 \cdot 10^{-4} T + 2,2.$$

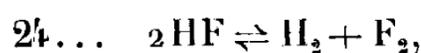
L. B. 5, II, p. 1417 (B. E. C. 10).



$$\log K_p = -\frac{5000}{T} + 0,75 \log T - 5,7 \cdot 10^{-4} T + 4,086 \quad (\text{B. E. C. 11}).$$



$$\log K_p = -\frac{1835}{T} + 6,6 \quad (\text{B. E. C. 13}).$$

2° *Équilibres du type* (1, 1, -2),  $n = 0$ .

$$Q_{308} = -128^{\text{Cal}}.$$



$$\log K_p = -\frac{9636}{T} + \frac{1}{4,573} \left[ F\left(\frac{790}{T}\right) + F\left(\frac{5950}{T}\right) - 2F\left(\frac{4130}{T}\right) \right] - 1,073.$$

(B. E. C. 14c) donne  $I_K = -0,96$ ;  $I_K$  moyenne calculée d'après L. B. 5, 1<sup>er</sup> S., p. 789 (1500-2500;  $\pm 0,005$ ) (B. E. C. 14).

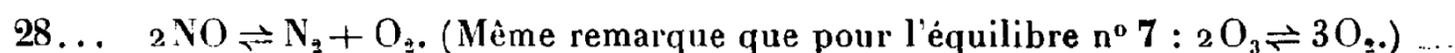
$$\log K_p = -\frac{5228}{T} + \frac{1}{4,573} \left[ F\left(\frac{465}{T}\right) + F\left(\frac{5950}{T}\right) - 2F\left(\frac{3660}{T}\right) \right] + 1,455,$$

(B. E. C. 14).

 $Q_T$  et  $I_K$  moyennes d'après L. B. 5, II, p. 1417 (1500-2000;  $\pm 0,01$ ).

$$\log K_p = -\frac{540,4}{T} + 0,503 \log T - 2,35.$$

Formule donnée par L. B. 5, II, p. 1417, valable entre 500 et 1000° C.



$$(a) \quad \log K_p = \frac{9425}{T} - 1,63,$$

$$(b)^{(1)} \log K_p = \frac{9448}{T} + \frac{1}{4,573} \left[ F\left(\frac{3800}{T}\right) + F\left(\frac{2540}{T}\right) - 2F\left(\frac{2680}{T}\right) \right] - 1,697,$$

$I_K$ , moyenne d'après la formule précédente (B. E. C. 15) (2000-3000;  $\pm 0,01$ ).

29...  $2\text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$  (B. E. C. 16).

3<sup>o</sup> *Équilibres du type* (2, 1, -2),  $n=1$ .

30...  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,

$$\begin{aligned} (2) \log K_p = & -\frac{25000}{T} + 2,5 \log T \\ & + \frac{1}{4,573} \left[ 2F\left(\frac{6140}{T}\right) + F\left(\frac{2540}{T}\right) - 2F\left(\frac{2280}{T}\right) - 4F\left(\frac{5370}{T}\right) \right] - 2,543, \end{aligned}$$

$I_K$  d'après les mesures de Siegel (B. E. C. 17).

31...  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH} + \text{H}_2$ ,

$$\begin{aligned} \log K_p = & -\frac{28000}{T} + 2,5 \log T \\ & + \frac{1}{4,573} \left[ F\left(\frac{6140}{T}\right) + 2F\left(\frac{5100}{T}\right) - 2F\left(\frac{2280}{T}\right) - 4F\left(\frac{5370}{T}\right) \right] - 0,665. \end{aligned}$$

$I_K$  d'après L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., II, p. 1253 et suiv. (B. E. C. 18).

32...  $2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{S}_2$ ,

$$\log K_p = \frac{8200}{T} + 1,88 \log T + 7,2 \cdot 10^{-4} T - 1,62 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,722.$$

I. C. T., VII, p. 237.

33...  $\text{H}_2\text{Se} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{Se}_2$  (B. E. C. 19).

34...  $2\text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_2 + \text{S}_2$ ,

$$\begin{aligned} (2) \log K_p = & -\frac{37200}{T} + 2,5 \log T + \frac{1}{4,573} \left[ 2F\left(\frac{2540}{T}\right) + F\left(\frac{1930}{T}\right) - 2F\left(\frac{750}{T}\right) \right. \\ & \left. - 2F\left(\frac{1640}{T}\right) - 2F\left(\frac{1920}{T}\right) \right] + 0,76, \end{aligned}$$

$I_K$  d'après les équilibres nos 38 et 48 (1700-1900;  $\pm 0,04$ ).

35...  $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ,

$$(a) \log K_p = -\frac{10373}{T} - 1,222 \log T + 13,500 \quad (\text{B. E. C. 20}),$$

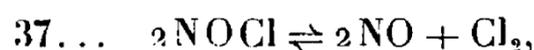
$$(b) \log K_p = -\frac{9872}{T} + 9,330 \quad (\text{I. C. T., VII, p. 236}).$$

(1) Voir note (2) page 64. Les valeurs de  $\Theta$  : 3800 et 2540 doivent être remplacées par 3340 et 2220.

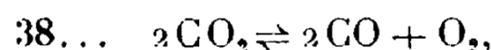
(2)  $\Theta_{0,2} = 2540$  doit être remplacé par  $\Theta_{0,2} = 2220$ .



$$\log K_p = -\frac{5749}{T} + 1,70 \log T - 5 \cdot 10^{-4} T^2 + 2,839 \quad (\text{B. E. C. 21}).$$

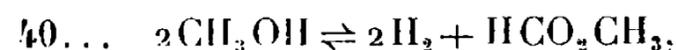
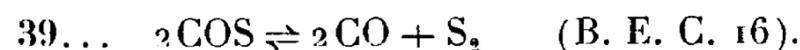


$$\log K_p = -\frac{3667}{T} + 1,5 \log T - 0,079 \quad (\text{B. E. C. 22}).$$



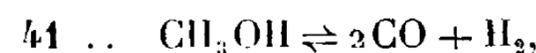
$$\begin{aligned} (1) \log K_p = & -\frac{29460}{T} + 3,5 \log T + \frac{1}{4,573} \left[ 2F\left(\frac{3090}{T}\right) + F\left(\frac{2540}{T}\right) - 4F\left(\frac{990}{T}\right) \right. \\ & \left. - 2F\left(\frac{1730}{T}\right) - 2F\left(\frac{3200}{T}\right) \right] - 0,691, \end{aligned}$$

$I_K$  d'après les équilibres nos 30 et 44.



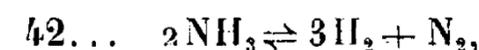
$$\log K_p = -\frac{3149}{T} + 5,43 \quad (\text{B. E. C. 13}).$$

4° *Équilibres du type* (2, 1, -1),  $n = 2.$



$$\log K_p = \frac{3925}{T} - 9,84 \log T + 0,0347T + 14,80 \quad (\text{B. E. C. 23}).$$

5° *Équilibres du type* (3, 1, -2),  $n = 2.$



$$(a) \log K_p = -\frac{4149,6}{T} - 4,9886 \log T - aT - 3,7128 \cdot 10^{-7} T^2 - c.$$

D'après L. B. 5, 1<sup>er</sup> S., p. 789 (pour pressions élevées).

$P = 300^{\text{at}}$	.....	$10^4 a = -$	2,512	$c =$	4,412
$600^{\text{at}}$	.....		-21,712		6,118
$1000^{\text{at}}$	.....		-43,666		8,946

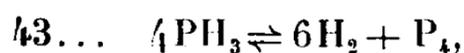
(B. E. C. 24 a).

$$(b) \log K_p = -\frac{4196,4}{T} - 5,018 \log T - 2,012 \cdot 10^{-4} T + 3,718 \cdot 10^{-7} T^2 + 4,20$$

(B. E. C. 24 b).

(1) Voir note (2) page précédente et pour le calcul de  $I_K$ , voir ci-après p. 123, en bas.

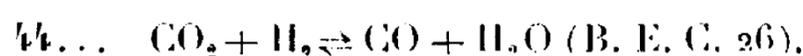
6° *Équilibres du type* (6, 1, -4),  $n = 3$ .



$$\log K_p = \frac{4956}{T} + 18,68 \quad (\text{B. E. C. 25}).$$

ÉQUILIBRES DU TROISIÈME ORDRE.

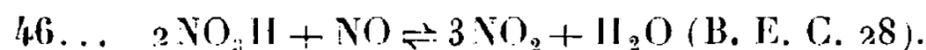
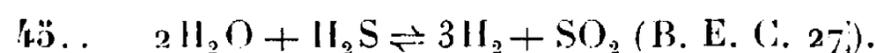
*Type* (1, 1, -1, -1),  $n = 0$ .



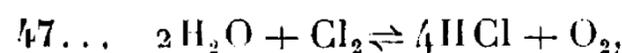
$$\begin{aligned} \log K_p = & -\frac{2145}{T} + 0,5 \log T \\ & + \frac{1}{4,573} \left[ F\left(\frac{3000}{T}\right) + 2F\left(\frac{2280}{T}\right) + F\left(\frac{5370}{T}\right) \right. \\ & \left. - F\left(\frac{6140}{T}\right) - 2F\left(\frac{990}{T}\right) - F\left(\frac{1750}{T}\right) - F\left(\frac{3200}{T}\right) \right] + 0,926. \end{aligned}$$

$k$  Calculé d'après les nombres de l'auteur ( $\log K_p = 0,2970$  à  $T = 1258^\circ$ ).

*Type* (3, 1, -2, -1),  $n = 1$ .



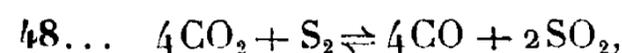
*Type* (4, 1, -2, -2),  $n = 1$ .



$$\log K_p = -\frac{5750}{T} + 2,136 \log T + 8,57 \cdot 10^{-4} T - 6,83 \cdot 10^{-8} T^2 - 0,296$$

(B. E. C. 29).

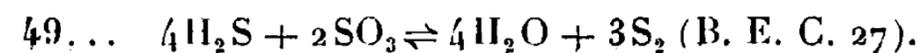
*Type* (4, 2, -4, -1),  $n = 1$ .



$$\log K_p = -\frac{22636}{T} + 2,766 \log T - 1,2 \cdot 10^{-3} T + 1,36 \cdot 10^{-7} T^2 + 3,488$$

(de  $1000^\circ$  à  $1500^\circ$  K.) (B. E. C. 30).

*Type* (4, 3, -4, -2),  $n = 1$ .



## CHAPITRE III.

APPLICATIONS DE NOS MÉTHODES DE CALCUL GRAPHIQUE  
A LA RÉOLUTION DE QUELQUES PROBLÈMES ÉLÉMENTAIRES.

Nous sommes maintenant en mesure de résoudre les problèmes d'équilibres chimiques qui peuvent se poser. Dans ce chapitre, nous traiterons des problèmes élémentaires dans lesquels le nombre des équilibres ne dépasse pas deux, réservant le chapitre suivant aux problèmes plus complexes qui se rapportent au calcul des températures de combustion des carbures d'hydrogène.

Pour aborder l'étude des problèmes posés par le calcul d'équilibres isolés, il est très avantageux de pouvoir résoudre rapidement les équations déduites de la loi d'action de masse (18).

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

La séparation des variables  $T$ ,  $P$ ,  $K_a$  permet d'utiliser à la représentation de cette équation des nomogrammes à points alignés à échelles parallèles<sup>(1)</sup>. Dans ces conditions, les valeurs de  $T$ ,  $P$ ,  $K_a$  résolvant l'équation (18) sont représentées sur ces nomogrammes par trois points alignés. L'échelle portant les valeurs de la constante  $K_a$  est aussi graduée en valeurs du coefficient de dissociation  $\tau$ .

Nous avons représenté sur les figures<sup>(2)</sup> (Annexe, p. 160 à 171) :

1° Quatre réactions d'équilibre du premier ordre, du type  $(2, -1)$  : les dissociations en atomes de molécules  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $S_2$ ,  $N_2$  (pour cette dernière la constante  $K_p$  de la dissociation étant trop petite, nous l'avons multipliée par  $10^{-3}$ . Il s'ensuit qu'on devra reporter sur l'échelle de gauche les valeurs de la pression multipliées par  $10^3$  pour obtenir les valeurs correctes de  $\tau$ ).

(<sup>1</sup>) Rappelons que l'idée première et la théorie des nomogrammes à points alignés sont dues à M. M. d'Ocagne, membre de l'Institut, qui s'est intéressé avec bienveillance à nos recherches sur le calcul numérique des équilibres chimiques (B.14).

(<sup>2</sup>) Les graphiques représentent les résultats expérimentaux exprimés par les formules suivantes de la liste (p. 73) :

$$H_2 : 1, \quad O_2 : 6, \quad S_2 : 8, \quad N_2 : 12, \quad H_2O : 30 \text{ et } 31, \\ SO_3 : 35 (a), \quad CO_2 : 38, \quad NH_3 : 42 (b),$$

2° Cinq réactions du second ordre : quatre du type (2, 1, - 2) : les deux dissociations de l'eau (en hydrogène et oxygène, ou  $H_2O_0$ , et en oxhydrile et hydrogène ou  $H_2O_{0II}$ ), les dissociations du gaz carbonique et de l'anhydride sulfurique; et une du type (3, 1, - 2), la dissociation du gaz ammoniac.

Nous n'avons pas représenté graphiquement les formules relatives aux équilibres chimiques à contraction nulle : la pression n'intervenant pas dans l'expression de  $K_a$ , une table numérique des valeurs de  $K_p$  en fonction de T donne la solution immédiate des problèmes, puisque

$$K_a = K_p.$$

La Table XVI (p. 154) donne les valeurs de  $K_a$  pour les deux réactions :



que nous utiliserons ici.

L'ensemble des nomogrammes à points alignés et des diagrammes triangulaires ou carrés permet de résoudre très rapidement un grand nombre de problèmes simples. Les premiers de ces graphiques serviront au calcul des variables extérieures, T et P, les seconds au calcul de  $K_a$  et des données chimiques; voici quelques exemples de ces problèmes avec l'exposé des calculs donnant leur solution.

**PROBLÈMES. — I.** *Un mélange composé de deux molécules de gaz carbonique et de trois molécules d'oxyde de carbone est porté à 3500° absolu, sous des pressions de 1000, 100, 10<sup>atm</sup>. Quelle est sa composition à cette température, en négligeant la dissociation de l'oxygène en atomes ?*

*Solution.* — Le mélange gazeux est soumis à la réaction chimique :  $2CO_2 \rightleftharpoons CO + O_2$ . Les états possibles du mélange sont représentés par les points de l'isocrase de cote  $e = \frac{2+3}{2+0} = 2,5$  [voir formule (197)] reportés sur le diagramme (2, 1, - 2). Les points de cette droite représentant les états d'équilibre à la température de 3500°K. et sous 1000, 100, 10<sup>atm</sup> sont donnés par le nomogramme : ils sont respectivement cotés :  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$ .

Il est difficile de mesurer les coordonnées  $z$  du premier point ( $2,5 \cdot 10^{-3}$ ) de l'isocrase 2,5. Nous la calculerons en appliquant la formule (126) (p. 32) :

$$z = \frac{K}{\eta} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{2,3} = 1,09 \text{ millième.}$$

Les deux autres coordonnées sont (après correction d'hygrométrie du

papier) :

$$x = 395,4, \quad y = 603,5.$$

La lecture des coordonnées des deux autres points ne présente aucune difficulté; le tableau suivant donne les résultats cherchés :

	1000 <sup>atm.</sup>	100 <sup>atm.</sup>	10 <sup>atm.</sup>
CO <sub>2</sub> pour 100.....	39,54	37,55	28,61
CO » .....	60,35	61,49	66,71
O <sub>2</sub> » .....	0,11	0,96	1,68

II. *Un mélange est formé de 1 molécule de vapeur d'eau, 1 molécule d'hydrogène et 1 molécule d'oxygène : 1° à quelle température est-il en équilibre sous la pression de 0<sup>atm</sup>, 1 ? 2° sous quelle pression faut-il le placer pour qu'il soit en équilibre à 2800° absolus ?*

*Solution.* — La réaction de dissociation de l'eau  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , est du même type que la réaction de dissociation du gaz carbonique (2, 1, - 2). Nous utiliserons donc le même diagramme triangulaire. L'isocrase représentant le mélange est cotée :  $\frac{1+1}{1+2} = 0,666$  [formule (197)]. Le point représentant l'état actuel du mélange se trouve sur cette isocrase et sur la droite  $\frac{z}{x} = 1$  (hauteur issue du sommet B). Ce point est sur la courbe  $K_a = 3,3 \cdot 10^{-1}$ .

L'alignement  $p = 0^{\text{atm}}, 1$ ,  $K_a = 3,3 \cdot 10^{-1}$  donne  $T = 3480^\circ$ .

L'alignement  $T = 2800^\circ \text{K.}$ ,  $K_a = 3,3 \cdot 10^{-1}$  donne  $P = 1^{\text{mm}}, 08$ .

Les solutions aux deux questions posées sont donc :

$$T = 3480^\circ \quad \text{et} \quad P = 1^{\text{mm}}, 08 \text{ de mercure.}$$

III. *Sous quelle pression faut-il placer le mélange gazeux du problème I pour qu'à 4000° sa teneur en oxygène soit inférieure à 2 pour 100 ?*

*Solution.* — Le point de l'isocrase 2,5 de coordonnée  $z = 20$  millièmes porte la cote  $6,4 \cdot 10^{-2}$ .

Le nomogramme donne  $P = 395^{\text{atm}}$  sur l'alignement  $T = 4000^\circ$ ,  $K_a = 6,4 \cdot 10^{-2}$ .

La condition imposée sera réalisée aux pressions supérieures à  $395^{\text{atm}}$ .

IV. *Le mélange gazeux provenant de la combustion des pyrites de fer contient :*

SO <sub>2</sub> .....	7 pour 100
O <sub>2</sub> .....	12 »
N <sub>2</sub> .....	81 »

*Quelle sera sa composition après passage sur le catalyseur chauffé à 460° C. ?*

*Solution.* — La pression des gaz qui vont réagir est  $0,07 + 0,12 = 0^{\text{atm}},19$ , à la température de réaction :  $273 + 460 = 733^{\circ}\text{K.}$ , et sous cette pression :  $K_a = 3,55 \cdot 10^{-4}$ .

L'isocrase représentant le mélange proposé porte la cote

$$\frac{7}{7 + 2 \times 12} = \frac{7}{31} = 0,226.$$

Le point de cette isocrase situé sur la courbe  $K_a = 3,55 \cdot 10^{-4}$  a pour coordonnées :

$$x = 358,2, \quad y = 8,7, \quad z = 633,1.$$

Notre problème serait résolu si nous n'avions à faire entrer en ligne de compte l'azote, qui cependant ne prend pas part à la réaction. La proportion d'azote dans le gaz initial est connue. Qu'est-elle devenue dans le gaz final ? La formation de  $\text{SO}_3$  a réduit le volume des gaz ; ce qui occupe maintenant 1000 millièmes en occupait 1179 avant le passage sur le catalyseur :

$$1179 = [\text{O}_2] + [\text{SO}_2] + \frac{3}{2}[\text{SO}_3].$$

Les 19 pour 100 de gaz actifs n'occupent donc plus que  $\frac{19}{1,179} = 16,1$  pour 100, le volume d'azote n'ayant pas changé ;

La composition du gaz est donc  $16,1 \frac{100}{16,1 + 81} = 16,6$  de gaz actifs, et  $81,0 \frac{100}{16,1 + 81} = 83,4$  d'azote.

La présence de l'azote nous oblige donc à refaire notre calcul, puisque la pression partielle des gaz actifs n'est plus  $0^{\text{atm}},19$ , mais  $0^{\text{atm}},166$ . La valeur de  $K_a$  correspondante est alors  $4,1 \cdot 10^{-4}$  et les coordonnées du nouveau point de l'isocrase 0,226 sont :

$$x = 358,7, \quad y = 9,4, \quad z = 631,9.$$

La composition du gaz final est :

$$\begin{aligned} [\text{N}_2] &= && = 83,4 \text{ pour } 100 \\ [\text{SO}_3] &= \frac{358,7}{1000} \times 16,6 = 5,98 && \text{ »} \\ [\text{SO}_2] &= \frac{9,4}{1000} \times 16,6 = 0,16 && \text{ »} \\ [\text{O}_2] &= \frac{631,9}{1000} \times 16,6 = 10,46 && \text{ »} \end{aligned}$$

Il reste seulement une petite quantité de gaz sulfureux non transformé.

*Remarque.* — Nous avons vu quelle était la nature de la correction imposée par l'existence d'un gaz qui ne prend point part aux réactions. Soient  $P_a$  et  $P_i$  les pressions partielles des gaz actifs et inertes, avant que la réaction ne se produise;  $P'_a$  et  $P'_i$  les mêmes pressions partielles après qu'on a fait réagir les gaz. Soient enfin  $P$  la pression totale des gaz supposée invariable,

$$(232) \quad P = P_a + P_i = P'_a + P'_i$$

et  $1 + \Delta$  le volume de composants actifs que la réaction réalisée réduit au volume 1.  $P'_a$  et  $P'_i$  sont données par les formules

$$(233) \quad \left\{ \begin{array}{l} P'_a = P \frac{P_a}{P_a + (1 + \Delta)P_i}, \\ P'_i = P \frac{P_i(1 + \Delta)}{P_a + (1 + \Delta)P_i}. \end{array} \right.$$

Dans plusieurs de nos exemples, nous utiliserons ces corrections, de préférence au calcul des nouvelles concentrations relatives qui nécessite ensuite la réduction à l'unité des nouvelles concentrations calculées; ces deux corrections sont naturellement équivalentes, mais les premières font mieux comprendre la nature des phénomènes et évitent l'emploi des groupes de formules (189) ou (200 à 202). Notre méthode de calcul procède d'ailleurs par approximations successives; ici une seule a suffi pour nous donner le résultat cherché. Nous verrons des exemples où plusieurs approximations sont nécessaires (problème VI et problèmes sur la combustion, Chapitre IV). Dans ce cas, il est préférable de recourir aux concentrations relatives, plutôt qu'aux pressions partielles.

V. *Un mélange d'hydrogène et d'azote dans les proportions théoriques contient 10 pour 100 d'argon. Quelle serait la composition du gaz après réaction à 550° sous une pression totale de 200<sup>atm</sup>? Quelle serait-elle avec un gaz pur? Mêmes questions sous 1000<sup>atm</sup>. Si l'on suppose que des passages successifs sur le catalyseur ont élevé à 50 pour 100 la teneur en argon, quelle serait alors, dans chaque cas, la composition des gaz après un nouveau passage sur le catalyseur?*

*Solution:* 1° *Gaz purs.* — A la température  $T: 550 + 273 = 823^\circ \text{K.}$ , les valeurs de  $K_a$  sont :

$$K_{a(200)} = 4,45 \cdot 10^0, \quad K_{a(1000)} = 1,78 \cdot 10^{-1}.$$

Les compositions des gaz sont représentées par les coordonnées des points de la

droite AD du graphique (3, 1, - 2) cotés  $4,45 \cdot 10^0$  et  $1,78 \cdot 10^{-1}$ . Les pressions des gaz sont donc :

$$\begin{array}{llll} \text{Sous } 200^{\text{atm}} \dots & p.\text{NH}_3 = 24^{\text{atm}} & p.\text{H}_2 = 132^{\text{atm}} & p.\text{N}_2 = 44^{\text{atm}} \\ \text{Sous } 1000^{\text{atm}} \dots & \text{»} = 338^{\text{atm}} & \text{»} = 496^{\text{atm}},5 & \text{»} = 165^{\text{atm}},5 \end{array}$$

2° *Gaz impurs.* — La présence d'argon diminue les pressions effectives des gaz.

a. Si les pressions de l'azote et de l'hydrogène sont demeurées dans le rapport de 1 à 3, la présence d'argon dilue seulement les gaz, les pressions *effectives* sont alors 180 et  $900^{\text{atm}}$ . Les constantes  $K_a$  sont, d'après le nomogramme,  $5,6 \cdot 10^0$  et  $2,25 \cdot 10^{-1}$ , les coordonnées des points de AD portant ces cotes sont :

$$x = 109,7, \quad y = 667,7, \quad z = 222,6 \quad \text{et} \quad x = 321,7, \quad y = 508,7, \quad z = 169,6.$$

Les variations de volumes  $\Delta$  des formules (233) sont alors :

$$\Delta_{200} = 0,1097 \quad \text{et} \quad \Delta_{1000} = 0,3217.$$

Les pressions de l'argon dans les gaz après réaction sont alors :

$$P_1 = 21^{\text{atm}},7 \quad \text{et} \quad 128^{\text{atm}},1.$$

Les pressions des gaz actifs dans le mélange sortant du catalyseur sont :

$$178^{\text{atm}},3 \quad \text{et} \quad 871^{\text{atm}},9.$$

Nous devons répéter notre calcul en prenant pour valeur des pressions ces grandeurs plus approchées de celles dont nous sommes partis (180 et  $900^{\text{atm}}$ ). Les nouvelles valeurs de  $K_a$  diffèrent très peu des anciennes ( $5,8$  et  $2,32 \cdot 10^{-1}$ ); nous ne répéterons donc pas le calcul, nous bornant à utiliser les valeurs trouvées antérieurement. Nous en déduirons les pressions partielles (en atmosphères) de chacun des gaz :

$$\begin{array}{llllll} \text{Sous } 200^{\text{atm}} \dots & p.\text{NH}_3 = 19,55 & p.\text{H}_2 = 119,05 & p.\text{N}_2 = 39,7 & p.\text{A} = 21,7 \\ \text{Sous } 1000^{\text{atm}} \dots & \text{»} = 280,5 & \text{»} = 443,5 & \text{»} = 147,9 & \text{»} = 128,1 \end{array}$$

b. Mais, en général, l'argon introduit comme impureté tient la place de l'azote.

Si nous supposons que l'azote contienne 10 pour 100 d'argon, les pressions partielles des gaz seront

$$\text{H}_2 = 150-750^{\text{atm}}, \quad \text{N}_2 = 45-225^{\text{atm}}, \quad \text{A} = 5-25^{\text{atm}}.$$

Les mélanges ne sont plus représentés par les points de AD, mais par ceux de l'isocrase  $\frac{10}{9} = 1,11$  [formule (197)].

Les constantes  $K_a$  sont alors  $4,72 \cdot 10^0$  et  $1,89 \cdot 10^{-1}$  sous les pressions partielles de 195 et 975<sup>atm</sup>.

Les coordonnées des points représentant les états d'équilibre, intersection de l'isocrase et des courbes cotées  $K_a$ , sont alors :

$$\begin{array}{llll} x = 116,5, & y = 682,9, & z = 200,6 & (p = 200^{\text{atm}}); \\ & 331,8, & 525,7, & 142,5 \quad (p = 1000^{\text{atm}}). \end{array}$$

La réduction des pressions à la valeur initiale donne, pour les pressions de l'argon, les valeurs

$$5^{\text{atm}},6 \text{ et } 33^{\text{atm}},0 \quad [(\Delta = 0,1165 \text{ ou } 0,3318), \text{ formule (233)}].$$

Les gaz actifs occupent : 194<sup>atm</sup>,4 et 967<sup>atm</sup>.

Les compositions chimiques sont alors :

$$\begin{array}{llll} \text{NH}_3 = 22^{\text{atm}},6, & \text{H}_2 = 132^{\text{atm}},0, & \text{N}_2 = 39^{\text{atm}},0, & \text{A} = 5^{\text{atm}},6; \\ & 320^{\text{atm}},9, & 508^{\text{atm}},9, & 137^{\text{atm}},8, & 33^{\text{atm}},0. \end{array}$$

Si l'on suppose que l'accumulation de l'argon atteigne 50 pour 100 de l'azote présent, un calcul identique conduirait aux chiffres suivants :

$$e = 2,0.$$

$$\begin{array}{llll} \text{NH}_3 = 16^{\text{atm}},5, & \text{H}_2 = 136^{\text{atm}},5, & \text{N}_2 = 18^{\text{atm}},9, & \text{A} = 27^{\text{atm}},1 \quad (\text{K} = 5,8); \\ & 223^{\text{atm}},2, & 582^{\text{atm}},0, & 41^{\text{atm}},9, & 152^{\text{atm}},9 \quad (\text{K} = 2,3 \cdot 10^{-1}). \end{array}$$

Un second calcul serait nécessaire dans lequel nous supposerions la pression des gaz actifs de 847<sup>atm</sup>,1 ( $\text{K} = 2,4 \cdot 10^{-1}$ ); mais nous nous en tiendrons à l'approximation obtenue.

Le tableau suivant donne la composition des gaz selon les conditions initiales et la pression.

	200 atmosphères.				1000 atmosphères.			
	NH <sub>3</sub> .	H <sub>2</sub> .	N <sub>2</sub> .	A.	NH <sub>3</sub> .	H <sub>2</sub> .	N <sub>2</sub> .	A.
(1) 3 H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> .....	12 %	66 %	22 %	—	33,8	49,65	16,55	—
(2) 2,7 H <sub>2</sub> + 0,9 N <sub>2</sub> + 0,4 A.	9,775	59,525	19,85	10,85	28,05	44,35	14,79	12,81
(3) 3 H <sub>2</sub> + 0,9 N <sub>2</sub> + 0,1 A.	11,3	66,0	19,5	2,8	32,09	50,83	13,78	3,30
(4) 3 H <sub>2</sub> + 0,5 N <sub>2</sub> + 0,5 A.	8,25	68,75	9,45	13,55	22,32	58,20	4,19	15,29

(1) Gaz purs.

(2) L'argon dilue les gaz actifs dont les concentrations restent dans le rapport théorique.

(3) L'azote contient 10 pour 100 d'argon.

(4) L'azote contient 50 pour 100 d'argon.

VI. *Quelle est la composition à l'équilibre de l'air chauffé à 3600° absolus, donnant naissance à l'oxyde azotique : 1° en négligeant la dissociation de l'oxygène en atomes ? 2° en tenant compte de cette dissociation ? On négligera la dissociation de l'azote.*

*Solution.* — Les deux réactions dont nous aurons à tenir compte sont :  $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ , [du type (1, 1, - 2), à contraction nulle]; et  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{O}$  [du type (2, - 1)].

1° *En négligeant la dissociation de l'oxygène.* Le mélange 79 pour 100  $\text{N}_2$ , 21 pour 100  $\text{O}_2$  est représenté par l'isocrase  $e = \frac{79}{21} = 3,76$ .

Pour  $T = 3600^\circ \text{K.}$ ,  $\log K = 0,850$ ; d'où  $k = 7,09$ .

Le point d'intersection de la courbe et de l'isocrase définit la composition du mélange :

$$\text{NO} = 0,1227, \quad \text{O}_2 = 0,1479, \quad \text{N}_2 = 0,7294.$$

2° *Si l'oxygène est dissocié,* nous devons faire intervenir successivement chacun des équilibres en laissant l'autre immobile. Nous calculerons donc alternativement la dissociation de l'oxygène (A) et la formation de l'oxyde azotique (B). (Les concentrations sont comptées en millièmes, de même que les coefficients de dissociation  $\tau$ .) Le tableau ci-dessous résume les opérations successives.

CALCUL.....	A.			B.			A.		
$\text{O}_2$ .....	210	71,34	65,46	36,15	63,49	65,27	57,47	58,00	58,03
$\sigma = [\text{O}_2] + [\text{O}]$ .....	210	-	-	275,06	-	-	246,88	-	-
$\tau$ .....	646	-	-	592	-	-	619	-	-
$z$ .....	-	-	47,5	-	-	70,9	-	-	-
$\text{O}$ .....	-	271,32	238,91	238,91	181,23	189,41	189,41	188,35	188,45
$\frac{1}{2}[\text{O}]$ .....	-	-	-	119,45	-	-	94,70	-	-
$[\text{O}_2]_0 = \frac{1}{2}[\text{O}] + [\text{O}_2]$ .....	-	-	-	155,60	-	-	152,17	-	-
$\tau[\text{O}_2]_0$ .....	135,66	-	-	92,115	-	-	94,175	-	-
$\text{N}_2$ .....	790	790	695,63	667,86	667,86	686,63	679,36	679,36	679,42
$y$ .....	-	-	877,5	-	-	838,1	-	-	-
$\text{NO}$ .....	-	-	-	57,08	57,08	58,69	73,76	73,76	73,80
$\sigma = [\text{NO}] + [\text{N}_2] + [\text{O}_2]$ .....	-	-	761,09	-	-	810,59	-	-	-
$e = \frac{[\text{NO}] + 2[\text{N}_2]}{[\text{NO}] + 2[\text{O}_2]}$ .....	-	$\frac{74,3}{790} =$	$\frac{1}{e} = 0,0941$	$e =$	$\frac{715,975}{94,615} =$	7,57	-	-	-
$x$ .....	-	-	75,0	-	-	91,0	-	-	-
Totaux.....	1000	1135,66	1000	1000	972,66	1000	1000	999,47	1000

La composition du mélange en équilibre à 3000° est donc :

$$0,0738\text{NO}; \quad 0,0580\text{O}_2; \quad 0,1885\text{O}; \quad 0,6797\text{N}_2.$$

fort différente de celle que l'on obtient en négligeant la dissociation de l'oxygène, la proportion de NO formé étant 0,6 fois celle qu'on calculerait ainsi.

VII. *Dans la fabrication industrielle de l'ammoniac, on traite l'oxyde de carbone par 6 fois son volume de vapeur d'eau, en faisant réagir le mélange sur un catalyseur chauffé à 500°C. Quelle est la proportion d'oxyde de carbone qui reste dans le gaz obtenu?*

*Solution.* — La réaction du gaz à l'eau  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  est ici réalisée de droite à gauche. Le point du diagramme carré qui représente le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  est le point B (*fig.* 37, p. 49).

Les pressions,  $p_1$  ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) et  $p_2$  ( $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ) sont dans le rapport de 1 à 6. La droite sur laquelle se déplace le mélange a pour pente  $-1/6$  : elle joint le point B au point de AD coté 0,20.

La constante K de la réaction est :  $K = 0,194$  (d'après la formule d'Engels <sup>(1)</sup>, B.15). Le point d'intersection de la courbe  $K = 0,194$  et de la droite de pente  $-1/6$  passant par B a pour coordonnées (en millièmes) :

$$x = 35,7; \quad 1 - x = 964,3; \quad y = 160,5; \quad 1 - y = 839,5.$$

La composition du mélange est alors :

$$[\text{CO}] = p_1 \quad x = \frac{1}{7} \times 0,0357 = 0,0051;$$

$$[\text{CO}_2] = p_1(1 - x) = \frac{1}{7} \times 0,9643 = 0,1377;$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = p_2(1 - y) = \frac{6}{7} \times 0,8395 = 0,7197;$$

$$[\text{H}_2] = p_2 \quad y = \frac{6}{7} \times 0,1605 = 0,1375.$$

Comme vérification  $[\text{CO}_2]$  et  $[\text{H}_2]$  ne diffèrent que de 0,0002.

La proportion d'oxyde de carbone dans le mélange se trouve réduite de 0,1428 à 0,0051, soit à  $\frac{1}{28}$  de sa valeur.

VIII. Terminons par un problème un peu plus compliqué, celui du calcul

(1)  $\log K_p = -\frac{2170}{T} + 0,979 \log T - 1,082 \cdot 10^{-9}T + 1,734 \cdot 10^{-7}T^2.$

de la température de l'étincelle condensée, que nous chercherons à évaluer moyennant certaines hypothèses.

Dans nos études antérieures sur la décomposition du gaz carbonique par l'étincelle condensée (B.16), nous avons parlé de la *température apparente* de l'étincelle électrique, en admettant que l'étincelle condensée ait une *action purement thermique*. *Quelle serait la température vraie de l'étincelle condensée, si nous supposons que sa durée soit assez courte pour que les gaz échauffés n'aient pas le temps de se détendre, l'ébranlement provoqué ne se propageant qu'après le passage de l'étincelle, et que la dissociation du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène ne rétrograde pas pendant le refroidissement ?*

*Pression initiale du gaz  $P_0 = 3^{\text{mm}},4$  de mercure.  $\tau = 920$  millièmes.*

*Température initiale :  $T_0 = 17^\circ\text{C.} = 290^\circ\text{K.}$*

*Quelle est la valeur maxima du rendement en énergie chimique de l'étincelle condensée, utilisée à produire la dissociation du gaz carbonique ?*

*Solution : A. Calcul de T.* — Nos hypothèses conduisent à admettre que la pression du gaz soumis à l'étincelle, et pendant le passage de celle-ci, est égale à celle qui régnerait si le gaz, contenu dans une enceinte fermée, était porté à la température inconnue T.

Si les dissociations augmentent le nombre de molécules du gaz dans le rapport  $r$ , la pression des gaz dans l'enceinte fermée à la température T sera

$$(234) \quad P_T = P_0 \times \frac{T}{T_0} \times r.$$

Soient  $\tau_1$  le degré *apparent* <sup>(1)</sup> de dissociation du gaz carbonique (donné par l'expérience) et  $\tau_2$  le degré de dissociation de l'oxygène en atomes : les gaz maintenus à T ont la composition suivante :

$$\begin{array}{ll} (1 - \tau_1) & \text{molécules de CO}_2, \\ \tau_1 & \text{» de CO,} \\ \frac{1}{2}(1 - \tau_2)\tau_1 & \text{» de O}_2, \\ \tau_1\tau_2 & \text{» de O.} \end{array}$$

---

(1) Nous disons *apparent*, parce que ce degré de dissociation est celui qui correspond à la composition des gaz refroidis; mais à température élevée, la dissociation du gaz carbonique n'est plus représentée par un point de AD, mais par un point d'une isocrase de cote supérieure à l'unité, puisqu'une partie de l'oxygène échappe à cet équilibre.

Le coefficient  $r$  est égal à la somme de ces nombres de molécules, soit

$$(235) \quad r = 1 + \frac{1}{2} \tau_1 (1 + \tau_2).$$

La dissociation de l'oxygène s'effectue sous la pression

$$(236) \quad P_2 = P_T \frac{\tau_1 (1 + \tau_2)}{2 + \tau_1 (1 + \tau_2)} = \frac{r - 1}{r} P_T.$$

Et la dissociation du gaz carbonique sous la pression

$$(237) \quad P_1 = P_T \frac{2 + \tau_1 (1 - \tau_2)}{2 + \tau_1 (1 + \tau_2)} = \frac{r - \tau_1 \tau_2}{r} P_T = (r - \tau_1 \tau_2) P_0 \frac{T}{T_0}.$$

Cette dissociation n'est plus celle du gaz carbonique pur, puisqu'une partie de l'oxygène formé est dissociée en atomes. L'isocrase qui représente le mélange en équilibre à  $T$  est alors [formule (197)] :

$$(238) \quad e_1 = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + 2[\text{O}_2]} = \frac{1}{(1 - \tau_1) + \tau_1 (1 - \tau_2)} = \frac{1}{1 - \tau_1 \tau_2}.$$

Le nomogramme de la dissociation du gaz carbonique nous donnera la constante  $K_a$ , relative à l'équilibre réalisé sous la pression  $P_1$  et à la température  $T$ . Soit  $M_T$  le point du diagramme triangulaire représentant cet état d'équilibre. L'hypothèse que nous avons faite que la décomposition du gaz carbonique ne rétrograde pas pendant le refroidissement, nous oblige à placer

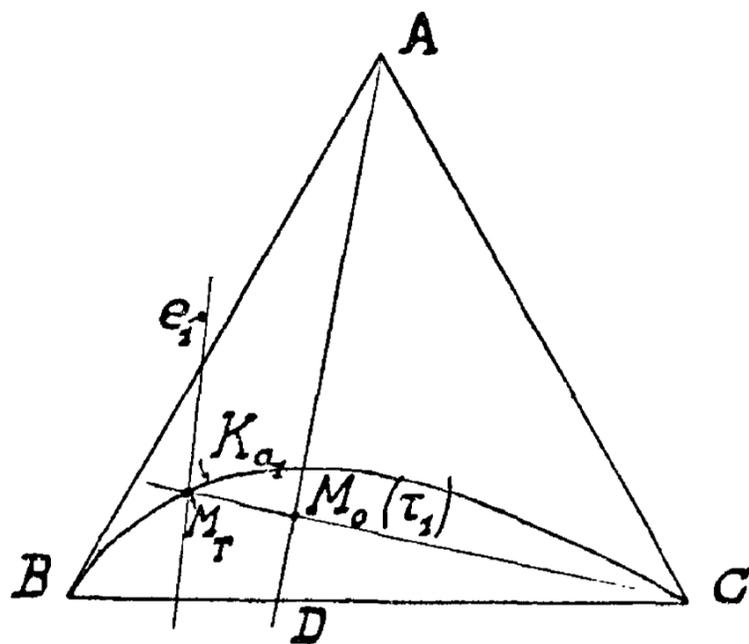


Fig. 40.

le point  $M_T$  sur la droite  $CM_0$  (fig. 40),  $M_0$  étant le point de  $AD$  représentant un mélange dont le degré de dissociation est égal à  $\tau_1$  (sa cote  $K_a$  est donnée par l'échelle  $K_a - \tau$  du nomogramme), puisque nous supposons que

le rapport  $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$  se conserve pendant le refroidissement. Le calcul de  $T$  nous a fait introduire trois variables auxiliaires :  $\tau_2$ ,  $r$ ,  $K_{a_1}$ . Si nous représentons schématiquement par  $f_1(P, T, K_{a_1}) = 0$  et  $f_2(P, T, \tau_2) = 0$  les équations traduites graphiquement par les nomogrammes des dissociations du gaz carbonique et de l'oxygène et par  $\varphi_1(K_{a_1}, e_1, \tau_1) = 0$  la relation vérifiée par la rencontre en  $M_T$  sur le diagramme triangulaire de la droite  $CM_0$ , de l'isocrase  $e_1$  et de la courbe cotée  $K_{a_1}$ , les quatre équations nécessaires à la résolution sont :

$$(239) \quad \left\{ \begin{array}{l} (1) \quad r = 1 + \frac{\tau_1}{2}(1 + \tau_2); \quad \text{équation (235)}, \\ (2) \quad f_1[P_1, T, K_{a_1}] \equiv f_1 \left[ (r - \tau_1 \tau_2) P_0 \frac{T}{T_0}, T, K_{a_1} \right] = 0; \quad (\text{CO}_2), \\ (3) \quad f_2[P_2, T, \tau_2] \equiv f_2 \left[ (r - 1) P_0 \frac{T}{T_0}, T, \tau_2 \right] = 0; \quad (\text{O}_2), \\ (4) \quad \varphi_1[K_{a_1}, e_1, \tau_1] \equiv \varphi_1 \left[ K_{a_1}, \frac{1}{1 - \tau_1 \tau_2}, \tau_1 \right] = 0. \end{array} \right.$$

La méthode des approximations successives peut seule nous permettre le calcul de  $T$ . Nous choisirons d'abord une valeur approchée de  $T$ . Les deux équations (1, 239) et (3, 239) permettent le calcul de  $\tau_2$  par approximations successives. L'introduction de cette valeur calculée pour  $\tau_2$  dans

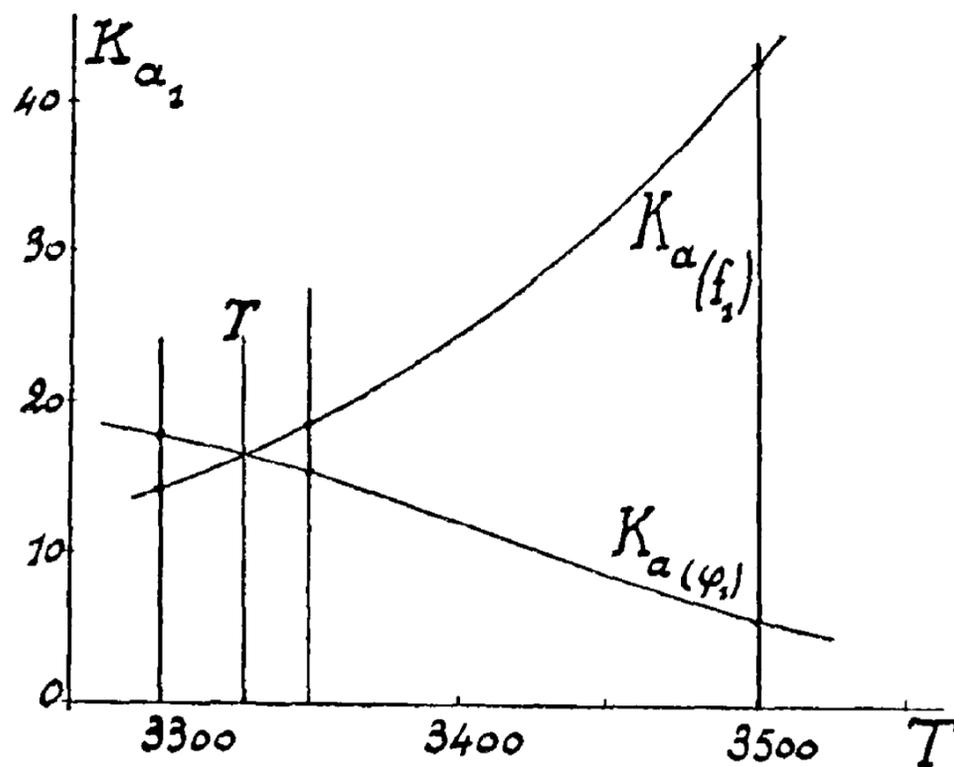


Fig. 41.

les deux équations (2 et 4, 239) permet de calculer deux valeurs de  $K_{a_1}$ ,  $K_{a_1}(\varphi_1)$  et  $K_{a_1}(f_1)$  qui doivent être égales si la valeur de  $T$  est la valeur

cherchée; si ces valeurs diffèrent nous tracerons les courbes qui représentent leur variation en fonction de  $T$  et l'intersection de ces courbes donnera la valeur cherchée.

Exemple :  $T$  (valeur approchée) =  $3300^\circ$  ( $\tau_1 = 920$ ,  $P_0 = 3^{\text{mm}}, 4$ ).

a. *Calcul de  $\tau_2$ .* — Une évaluation approchée donne  $\tau_2 = 700$  millièmes

$$r = 1 + 0,46(1 + 0,7) = 1,782;$$

$$P_2 = P_0 \frac{T}{T_0} (r - 1) = 3,4 \times \frac{3300}{290} \times 0,782 = 30^{\text{mm}}, 3.$$

Le nomogramme donne  $\tau_2 = 665$  millièmes.

En réitérant ce calcul, nous aurons alors  $r = 1,7659$ . La nouvelle valeur de  $P_2$  est  $29^{\text{mm}}, 6$ , d'où

$$\tau_2 = 670 \quad \text{et} \quad r = 1,7682.$$

b. *Calcul de  $K_{a_1}$ .*

1° Équations (238) et (4, 239) :

$$e_1 = \frac{1}{1 - \tau_1 \tau_2} = \frac{1}{0,3864} = 2,61; \quad K_{a_1}(\varphi_1) = 17,8;$$

2° Équations (237) et (2, 239) :

$$P_1 = P_0 \frac{T}{T_0} (r - \tau_1 \tau_2) = 3,4 \frac{3300}{290} (1,7682 - 0,6164) = 44^{\text{mm}}, 5; \quad K_{a_1}(f_1) = 14,2.$$

On calculerait de même les deux valeurs de  $K_{a_1}$  pour  $T = 3350^\circ, 3400^\circ$ .

*Résultats.* — Les courbes tracées (*fig. 41*) donnent  $T = 3330^\circ \text{K.}$ ;  $\tau_2 = 0,698$ .

B. *Calcul du rendement maximum.* — Ce rendement maximum s'obtient en admettant que l'action de l'étincelle soit purement thermique. La quantité de chaleur nécessaire pour amener les gaz à l'état d'équilibre que nous avons calculé peut se décomposer en plusieurs fractions :

1° Décomposition de  $\tau_1$  molécules de gaz carbonique

$$Q_1 = \tau_1 \times 67,230^{\text{cal}};$$

2° Décomposition de  $\frac{1}{2} \tau_1 \tau_2$  molécules d'oxygène

$$Q_2 = \tau_1 \tau_2 \times 58,700^{\text{cal}};$$

3° Échauffement des gaz de  $T_0$  à  $T$ 

$$Q_3 = \bar{C}(T - T_0).$$

Le rendement chimique de la réaction produite sera  $\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2 + Q_3} = \rho$ .

Dans notre exemple,  $\rho = \frac{62,213}{139,567} = 0,446$ .

Ce rendement maximum est fort inférieur à celui que nous avons calculé antérieurement en négligeant la dissociation de l'oxygène en atomes (B.17).

Si nous remplaçons par de l'azote le gaz carbonique soumis à l'étincelle et que la température à laquelle se trouve portée le gaz soit celle que nous avons calculée ( $3330^\circ \text{K.}$ ), la quantité d'azote atomique formée à cette température est facile à déterminer. La pression du gaz est  $P_T = P_0 \frac{3330}{290} = 14,5 P_0$ . Si nous admettons  $P_0 = 1^{\text{mm}}$  de mercure, la lecture sur le nomogramme (en ne tenant pas compte de la multiplication par  $10^3$ ) donne  $K_a = 8 \cdot 10^{-3}$  nombre mille fois trop élevé. Quelle est alors la valeur du coefficient  $\tau$  auquel correspondrait  $K_a = 8 \cdot 10^{-6}$ ? Si nous multiplions  $\tau$  par 10,  $K_a$  est multiplié par 100, dans cette région de l'échelle, ceci à cause de la forme de  $K_a = \frac{4\tau^2}{1-\tau^2}$  et de la petitesse de  $\tau$ . Sur la graduation  $\tau - K_a$ , nous voyons qu'à  $K_a = 8 \cdot 10^{-4}$  correspond  $\tau = 14$  millièmes. Le pourcentage cherché est donc 0,28 pour 100, teneur de l'azote en azote atomique.

## CHAPITRE IV.

## TEMPÉRATURES DE COMBUSTION DES MÉLANGES GAZEUX.

## A. — APPLICATION DU PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL.

Nous allons montrer l'application de nos méthodes de calcul à d'autres cas concrets, à savoir la détermination des produits de la combustion de différents mélanges, et nous utiliserons cette étude au calcul de la température développée par cette combustion.

Le principe de l'état initial et de l'état final nous donne le moyen de calculer cette température, si nous connaissons la chaleur spécifique moyenne entre  $t_0$  et  $T$  des corps formés, ainsi que leur chaleur de formation à la température ordinaire. Nous supposerons en effet que la réaction de combustion se produit

sous pression constante conformément au cycle théorique suivant, qui présente les mêmes états initial et final que le cycle réalisé par l'expérience.

1° Décomposition à la température ordinaire d'une masse connue de produits qui vont réagir (carbures) : la quantité de chaleur libérée est  $Q_1$ .

2° Combinaison à la température ordinaire des corps simples obtenus, pour former les produits de la combustion qui existent à la température *réelle* de combustion avec la concentration que possèdent ces corps à la température de combustion : la quantité de chaleur dégagée  $Q_2$  étant, comme  $Q_1$ , absorbée intégralement par le milieu extérieur.

3° Échauffement sous pression constante et sans réaction chimique de ces produits jusqu'à la température de combustion  $T_c$ , la quantité de chaleur nécessaire à cette élévation de température et restituée par le milieu extérieur, ayant été dégagée dans les deux réactions précédentes

$$(240) \quad \bar{C}_p(T_c - t_0) = Q_1 + Q_2.$$

Mais on ne connaît pas exactement cette température de combustion  $T_c$ ; on doit donc l'évaluer approximativement et observer le signe de la différence

$$(241) \quad Q_1 + Q_2 - \bar{C}_p(T - t_0) = d\mathcal{E},$$

que nous appellerons l'effet thermique à la température  $T$ . Si cet effet thermique est négatif, c'est que la valeur présumée de la température de combustion est supérieure à la valeur vraie; si la différence est positive, la valeur présumée est inférieure à la température réelle de combustion.

Nous calculerons donc la composition des produits de la combustion en équilibre à la température de combustion supposée  $T'_c$ ; les méthodes décrites antérieurement résolvent ce problème; l'application des règles élémentaires de la thermochimie permet de calculer  $Q_1$  et  $Q_2$ . Nous encadrerons la température à déterminer  $T_c$  en trouvant deux températures  $T_1$  et  $T_2$  pour lesquelles les effets thermiques seront de signes contraires. Si ces températures sont assez voisines, il sera légitime d'interpoler entre ces deux valeurs pour déterminer la température à laquelle l'effet thermique sera nul : c'est la température de combustion cherchée  $T_c$ . En étendant cette interpolation à la composition des produits obtenus, on aura aussi les concentrations des divers constituants en équilibre à la température de combustion.

Nous déterminerons par le calcul les températures de combustion dans l'oxygène pur, de l'hydrogène, des carbures gazeux : méthane, éthylène, acétylène, benzène et du carbone.

## B. — CALCULS D'ÉQUILIBRES.

## 1. — COMBUSTION DE MÉLANGES D'HYDROGÈNE ET D'OXYGÈNE.

Les équilibres indépendants connus qui se produisent dans la combustion d'un tel mélange sont (1) :

Équilibres du premier ordre	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ ,	type (2, -1)	Équil. n° 1 (form. 1)
»	»	»	»
»	$\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$ ,	»	»
»	»	»	»
Équilibres du deuxième ordre	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	type (2, 1, -2)	Équil. n° 6 ( » 30)
»	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH} + \text{H}_2$ ,	»	»
»	»	»	»

Les formules générales données au chapitre précédent deviennent alors :

**Équilibres du premier ordre.** — Équilibres du type (2, -1). Exemple :  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ .

$$(242) \quad n = 1, \quad K_{a_1} = K_p \cdot \frac{1}{p}, \quad K'_{a_1} = K_{a_1} \cdot \frac{1}{\sigma} \\ \sigma = [\text{H}_2] + [\text{H}].$$

On déduit  $\tau$  de  $K'_{a_1}$ , soit par l'intermédiaire d'une table numérique, soit graphiquement

$$(243) \quad [a_1]_0 = [\text{H}_2] + \frac{1}{2}[\text{H}] = [\text{H}_2]_0.$$

Les nouvelles concentrations sont alors

$$(244) \quad [\text{H}_2]' = (1 - \tau) [\text{H}_2]_0;$$

$$(245) \quad [\text{H}]' = 2\tau [\text{H}_2]_0.$$

La vérification indispensable est

$$(246) \quad [\text{H}_2]' + [\text{H}]' - \{[\text{H}_2] + [\text{H}]\} = \xi_1 = \tau [\text{H}_2]_0 - \frac{1}{2}[\text{H}].$$

Les corrections à faire aux concentrations de tous les corps figurant dans l'équilibre sont données par

$$(247) \quad \Delta[a] = -[a] \cdot \frac{\xi_1}{1 + \xi_1}.$$

Nous avons raisonné sur l'équilibre de dissociation de l'hydrogène; celui de l'oxygène étant de même type (2, -1) se calcule d'après les mêmes formules.

---

(1) Les numéros des équilibres se rapportent à la table annexe des valeurs de K (Tableau XVI), où ils sont classés suivant leur ordre.

**Équilibres du deuxième ordre.** — Les deux équilibres (6 et 7) répondent au même type, mais un même corps (l'hydrogène) y prend part à des places différentes : dans le premier, il est B; dans le deuxième, C. Nous donnerons donc les formules communes dans leur forme générale en explicitant les composants dans les formules particulières (les indices inférieurs 6 et 7 se rapportent aux équilibres nos 6 et 7)

$$(248) \quad n = 1, \quad K_a = \frac{1}{p} \cdot K_p, \quad K'_a = K_a \cdot \frac{1}{\sigma},$$

$$(249) \quad \sigma_6 = \frac{[a]}{[\text{H}_2\text{O}]} + \frac{[b]}{[\text{H}_2]} + \frac{[c]}{[\text{O}_2]}, \quad \sigma_7 = \frac{[a]}{[\text{H}_2\text{O}]} + \frac{[b]}{[\text{OH}]} + \frac{[c]}{[\text{H}_2]},$$

$$(250) \quad e_6 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{O}_2]} \equiv \frac{N_6}{D_6} \quad (1), \quad e_7 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{H}_2]} \equiv \frac{N_7}{D_7}.$$

La variable chimique  $\xi_2$  peut être calculée directement, soit en mesurant les coordonnées  $x, y, z$  du point d'intersection des isocrases et des courbes cotées  $K'_a$  (2)

$$(251) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\xi_2)_6 = \frac{y[\text{H}_2\text{O}] - x[\text{H}_2]}{2(x+y)} = \frac{z[\text{H}_2\text{O}] - x[\text{O}_2]}{2z+x}, \\ (\xi_2)_7 = \frac{y[\text{H}_2\text{O}] - x[\text{OH}]}{2(x+y)} = \frac{z[\text{H}_2\text{O}] - x[\text{H}_2]}{2z+x}; \end{array} \right.$$

soit, en déterminant, sur le graphique, les rapports  $k = \frac{y}{x}$  ou  $l = \frac{z}{x}$ ,

$$(252) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\xi_2)_6 = \frac{k[\text{H}_2\text{O}] - [\text{H}_2]}{2k+2} = \frac{l[\text{H}_2\text{O}] - [\text{O}_2]}{2l+1}, \\ (\xi_2)_7 = \frac{k[\text{H}_2\text{O}] - [\text{OH}]}{2k+2} = \frac{l[\text{H}_2\text{O}] - [\text{H}_2]}{2l+1}. \end{array} \right.$$

Dans tous nos calculs nous avons préféré, à la détermination de la variable chimique, celle des nouvelles concentrations. Les formules (202a) donnent, pour ces dernières,

$$(253) \quad \left\{ \begin{array}{l} [a']_6 = x \frac{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2]}{x+y} = x \frac{N_6}{1-z}, \quad [a']_7 = x \frac{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}]}{x+y} = x \frac{N_7}{1-z}, \\ [b']_6 = y \quad \quad \quad = y \frac{N_6}{1-z}, \quad [b']_7 = y \quad \quad \quad = y \frac{N_7}{1-z}, \\ [c']_6 = z \quad \quad \quad = z \frac{N_6}{1-z}, \quad [c']_7 = z \quad \quad \quad = z \frac{N_7}{1-z}, \end{array} \right.$$

en appelant  $N_6$  et  $N_7$  les numérateurs des quotients donnant  $e_6$  et  $e_7$  (250).

(1) Nous schématisons les fractions en les écrivant  $\frac{N}{D}$ , le numérateur N devant servir dans l'expression des nouvelles concentrations [formule (253)].

(2) En corrigeant alors les valeurs lues  $x, y, z$  de l'hygrométrie, les corrections à

Le calcul des trois nouvelles concentrations de chaque équilibre n'est pas utile; il suffit de lire une ou deux des coordonnées du point d'intersection de l'isocrase  $e$  et de la courbe cotée  $K'_a$  pour pouvoir calculer l'une des nouvelles concentrations. La variable chimique  $\xi_2$  se déduit alors de la comparaison de cette concentration nouvellement calculée avec l'ancienne, et sa connaissance achève de déterminer l'ensemble de l'équilibre, d'après les équations

$$(254) \quad \left\{ \begin{array}{ll} (\xi_2)_6 = \frac{1}{2} \{ [\text{H}_2\text{O}] - [\text{H}_2\text{O}]' \}, & (\xi_2)_7 = \frac{1}{2} \{ [\text{H}_2\text{O}] - [\text{H}_2\text{O}]' \}, \\ \text{»} = \frac{1}{2} \{ [\text{H}_2]' - [\text{H}_2] \}, & \text{»} = \frac{1}{2} \{ [\text{OH}]' - [\text{OH}] \}, \\ \text{»} = [\text{O}_2]' - [\text{O}_2], & \text{»} = [\text{H}_2]' - [\text{H}_2]. \end{array} \right.$$

Quand les nouvelles concentrations reprennent, dans l'ensemble des constituants, la place des anciennes, la correction à faire à chaque concentration est alors

$$(255) \quad \Delta[a] = -[a] \cdot \frac{\xi_2}{1 + \xi_2}.$$

**Remarques générales sur tous nos calculs d'équilibre.** — 1° L'application isolée des formules ci-dessus ne présente aucune difficulté, mais l'utilisation à des calculs continus nécessite un certain aménagement des opérations graphiques. La mise en place des courbes cotées est immédiate par interpolation entre les courbes tracées sur les diagrammes; de même, pour déterminer rapidement les isocrases qui interviennent dans les calculs successifs, il est avantageux de tracer au préalable les isocrases de cote ronde, qu'on obtient en joignant les points de même cote des graduations  $e$  portées sur CB et sur AC ou AB. L'interpolation entre deux isocrases de cote ronde successive se fait à vue, et, pour le tracé, l'isocrase interpolée peut être menée parallèlement à l'une quelconque des deux isocrases de cote ronde qui l'encadrent.

2° Nos calculs, facilités par l'emploi d'une machine à calculer, ont été poussés à l'approximation du cent-millième. Une telle précision n'est jamais atteinte dans la détermination des équilibres chimiques, et il peut sembler puéril de la rechercher dans la détermination des concentrations à l'équilibre

faire étant :

$$\Delta x = x(1^m - h), \quad \Delta y = y(1^m - h), \quad \Delta z = z(1^m - h)$$

en appelant  $h$  la hauteur du triangle au moment où l'on fait les mesures des coordonnées  $x, y, z$ .

des divers corps en présence. Cette précision numérique n'a aucune valeur au point de vue chimique, mais nous l'utiliserons pour montrer la conservation, au cours du calcul, des rapports des nombres d'atomes des corps introduits; elle nous permet aussi de tenir compte de la dissociation des corps présents sous de faibles concentrations et dont le calcul aurait été impossible si nous avions borné nos approximations au millième au lieu du cent-millième. D'ailleurs, nous avons arrêté nos approximations quand, pour l'ensemble des calculs partiels, la variable chimique devient inférieure au millième.

**Explication du calcul figuré par le Tableau IV.** — Ainsi que nous l'avons déjà dit (*voir* page 57, note 1), notre unité de calcul est le millième, les taux de dissociation, les concentrations relatives, sont exprimées en millièmes, les coordonnées  $x, y, z$  en millimètres. En dehors de cette convention d'unité, les nombres  $e_1, e_2$  qui, étant des rapports de concentrations relatives, sont des nombres abstraits, ont été exprimés tels que les fournit la division; les constantes  $K$  portent en indice supérieur l'exposant de la puissance de 10 qui doit les multiplier : ainsi  $1,97^{-2}$  signifie  $1,97 \cdot 10^{-2}$ .

Les éléments du calcul des équilibres du premier ordre occupent la partie supérieure du tableau : les deux premiers intervalles (entre les lignes  $H_2$  et  $O_2$ ) sont réservés au calcul de la dissociation de l'hydrogène, les deux suivants, à celle de l'oxygène. Les équilibres du deuxième ordre sont répartis sur les deux intervalles inférieurs; la première dissociation de l'eau (en  $H_2$  et  $O_2$ ) entre les lignes  $H_2O$  et  $OH$ , la seconde au-dessous de  $OH$ . Les différents équilibres se calculant successivement, nous ne pourrions trouver dans chaque colonne, au plus, qu'un seul calcul; en fait, les calculs partiels des équilibres du premier ordre occupent deux colonnes : la première (colonne paire) contient les éléments du calcul; la seconde (colonne impaire), les nouvelles concentrations, ainsi que les corrections de réduction à l'unité. Les équilibres du deuxième ordre occupent trois colonnes : la colonne du milieu, paire également, contient aussi les éléments du calcul; la colonne de gauche ne porte rien autre chose que la fraction donnant  $e_6$  et  $e_7$ ; la colonne de droite est semblable à la colonne impaire des calculs d'équilibre du premier ordre. Les deux colonnes de gauche du tableau contiennent les indications permettant de trouver le sens d'un nombre quelconque écrit dans une colonne paire ou impaire. La typographie, différente suivant la nature des chiffres inscrits, permet une lecture plus aisée du tableau. L'exemple que nous donnons corres-

pond à un mélange riche en hydrogène; l'oxygène libre s'y trouve donc en très faibles quantités et le calcul de sa concentration relative a été fait en utilisant la formule  $\varepsilon = \frac{K'_a}{\left(\frac{y}{x}\right)^2}$ , la valeur de  $\frac{x}{y}$  ayant été déterminée sur le graphique (on aurait pu également lire  $\frac{y^2}{x^2} = \eta$  sur la deuxième graduation parallèle à AB qui borde le graphique utilisé).

La suite du calcul comprend deux cycles entiers d'approximations, chaque cycle comprenant les deux dissociations de l'eau (en  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  et en  $2\text{OH} + \text{H}_2$ ), et les dissociations de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans le premier cycle, les corps  $\text{H}_2$ , OH, H, O apparaissent successivement à chaque nouveau calcul, et les valeurs de la variable chimique sont considérables (sauf pour la dissociation de l'oxygène). Dans le second cycle, l'équilibre est presque atteint et les concentrations varient peu dans chaque calcul partiel. Enfin, le calcul des dissociations de l'hydrogène et de l'oxygène termine cet exemple. Les points figurés (1) sur le triangle marquent le chemin des approximations successives. Les calculs annexes montrent que le corps dont les concentrations ont été déterminées est l'eau : la formule appliquée est  $[a'] = x \cdot \frac{N}{1 - \varepsilon}$ , N étant le numérateur de la fraction donnant  $\varepsilon$ . Dans les exemples de calculs analogues donnés dans l'étude de mélanges de carbure et d'oxygène, c'est plutôt l'oxygène ou l'oxhydrile qui ont été calculés par l'application de formules analogues.

Cet exemple, très simple, a été calculé à partir des éléments initiaux imposés  $0,7\text{H}_2$  et  $1,00\text{H}_2\text{O}$  ( $2\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1,7$ ); mais l'habitude de ces calculs permet de prévoir approximativement quelles seront les concentrations des divers corps et un calcul simple dispose ces concentrations de telle sorte que les rapports atomiques imposés soient réalisés; le calcul se trouve grandement simplifié, puisque, au lieu de décomposer les corps initialement combinés, il se borne à corriger les valeurs approchées des concentrations des constituants. Ainsi, on peut profiter d'un calcul déjà fait à une température donnée pour

---

(1) Les carrés ou rectangles figurés en noir sur le diagramme triangulaire (*fig. 42*) montrent les régions dans lesquelles se trouvent les points des différents calculs partiels; ils mesurent  $2^{\text{cm}} \times 2^{\text{cm}}$  ou  $1^{\text{cm}} \times 4^{\text{cm}}$  et ont été agrandis : ce sont les cinq carrés et deux rectangles de la figure 42. Les calculs effectués ici correspondent aux deux fragments rectangulaires numérotés 6 et 7.

TABLEAU

Conditions initiales .....  $e = 1,70$   $T = 2900^{\circ}\text{K.}$

Constituants.	Colonnes impaires.	Colonnes paires.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
H <sub>2</sub> .....	-	-	-	415,20	444,41	431,80	383,76	366,17	-	365,65	368,51	367,98
».....	(correction)	$\sigma$	415,2	431,4	(-12,61)	431,80	(-17,29)	-	(-0,22)	432,1	(-0,23)	407,6
».....	( $\xi_1$ )	$K'_a$	-	-	-	5,03 <sup>-2</sup>	-	-	-	-	-	-
».....	-	$\tau$	-	-	-	111,25	(48,04)	-	-	-	-	-
H.....	-	-	-	-	-	-	96,08	91,67	-	91,54	-	91,41
».....	(correction)	$\frac{1}{2}[\text{H}]$	-	-	-	-	-	-	(-0,13)	-	(-0,13)	-
».....	-	$[\text{H}_2]_0$	-	-	-	431,80	-	-	-	-	-	-
».....	-	$\tau[\text{H}_2]_0$	-	-	-	48,04	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> .....	-	-	-	2,04	-	1,98	-	1,89	0,47	0,47	1,90	1,90
».....	(correction)	$\sigma$	2,04	-	(-0,06)	-	(0,09)	1,89	-	2,08	-	-
».....	-	$K'_a$	-	-	-	-	-	5,14 <sup>0</sup>	-	-	-	-
».....	( $\xi_1$ )	$\tau$	-	-	-	-	-	751.	(+1,42)	-	-	-
O.....	-	-	-	-	-	-	-	-	2,84	2,84	-	2,84
».....	(correction)	$\frac{1}{2}[\text{O}]$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
».....	-	$[\text{O}_2]_0$	-	-	-	-	-	1,89	-	-	-	-
».....	( $2\xi_2$ )	$\tau[\text{O}_2]_0$	-	(+23,12)	-	-	-	1,42	-	-	(+2,86)	-
H <sub>2</sub> O.....	-	-	-	582,76	524,34	509,46	-	486,11	-	485,42	482,56	481,87
».....	(correction)	$\sigma$	1,000	-	(-14,88)	-	(-23,35)	-	(-0,69)	851,54	(-0,69)	-
».....	-	$K'_a$	1,033 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	1,213 <sup>-3</sup>	-	-
».....	$\frac{[\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}]}{2[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}]}$	-	1,70	-	-	-	-	-	$\frac{851,07}{486,36}$	1,7500	-	-
».....	-	$\alpha_6$	582,76	511,6	-	-	-	-	-	565,82	-	-
».....	-	$\alpha_7$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH.....	-	-	-	-	58,42	56,76	-	54,16	-	54,08	-	54,00
».....	(correction)	$\sigma$	-	997,96	(-1,66)	-	(-3,60)	-	(-0,68)	-	(-0,68)	903,85
».....	-	$K'_a$	-	5,38 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	5,95 <sup>-3</sup>
».....	$\frac{[\text{OH}] + [\text{H}_2\text{O}]}{2[\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}]}$	-	$\frac{582,76}{1413,16}$	0,4124	-	-	-	-	-	-	$\frac{535,87}{1217,83}$	0,4400
».....	-	$\gamma_1$	-	57,0	-	-	-	-	-	-	-	63,7
Totaux.....	-	-	-	-	1029,21	-	1048,04	-	1001,42	-	1001,43	-

Calculs annexes (les chiffres entre parenthèses se rapportent aux colonnes portant le même numéro).....

(1)  $\frac{1,033}{0,504} = 2,04 \quad \left(z = \frac{K}{\eta}\right)$   
 (2)  $511,6 \times \frac{582,76}{568,6} = 524,34$

(8)  $\frac{1,213}{0,582} = 2,08 \quad \left(z = \frac{K}{\eta}\right)$   
 (9)  $565,82 \times \frac{851,07}{997,92} = 482,56$   
 (10)  $528,7 \times \frac{535,87}{592,4} = 478,25$

Points représentant les calculs partiels..... 1 2 3 4

Nota. — Dans ce Tableau, ainsi que dans les Tableaux V et VI, les calculs partiels sont en chiffres ordinaires (1,000), les servent de base à chaque calcul partiel sont soulignées (476,71), les corrections et variables chimiques sont entre paren-

IV.

	Équilibres n°.....	(6).	(7).	(1).	(2).
log K <sub>a</sub> .....		3,014	3,730	2,337	3,988
K <sub>a</sub> .....		1,033 <sup>-2</sup>	5,375 <sup>-3</sup>	2,175 <sup>-2</sup>	9,72 <sup>-3</sup>

11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
369,79 (-0,07)	369,12 <i>460,36</i> 4,72 <sup>-2</sup>	370,03 (+0,34)	370,37	- (-0,19)	<i>370,18</i> 436,6	370,88 (-0,13)	<i>370,75</i> 409,2	370,65 (+0,04)	<i>370,69</i> 460,12 4,73 <sup>-2</sup> 108	370,54 (-0,02)	370,49	- (-0,03)	370,46
-	107,8	(-0,91)	-	-	-	-	-	-	-	(+0,12)	-	-	-
-	91,24	89,42	89,50	-	89,45	-	89,42	-	89,43	89,73	89,72	-	89,71
(-0,17)	45,62	(+0,08)	-	(-0,02)	-	(-0,03)	-	(+0,01)	41,715	(-0,01)	-	(-0,01)	-
-	414,74	-	-	-	-	-	-	-	415,405	-	-	-	-
-	44,71	-	-	-	-	-	-	-	41,865	-	-	-	-
-	1,90	-	<i>1,90</i>	1,39	<i>1,39</i>	1,74	1,74	-	1,74	-	<i>1,74</i>	1,65	1,65
-	-	-	<i>4,74</i>	-	<i>2,01</i>	-	-	-	-	-	<i>5,60</i>	-	-
-	-	-	2,05 <sup>0</sup>	-	-	-	-	-	-	-	1,735 <sup>0</sup>	-	-
-	-	-	58,1	(+0,21)	-	-	-	-	-	-	550	(+0,09)	-
-	2,84	-	<i>2,84</i>	3,86	3,86	-	3,86	-	3,86	-	<i>3,86</i>	4,04	4,04
-	-	-	1,43	-	-	-	-	-	-	-	1,93	-	-
-	-	-	3,32	-	-	-	-	-	-	-	3,67	-	-
(+3,02)	-	-	1,93	-	-	(+0,76)	-	(-0,19)	-	-	2,02	-	-
478,25 (-0,87)	477,38	- (+0,44)	477,82	- (-0,24)	<i>477,58</i> 849,15 1,216 <sup>-3</sup>	476,88 (-0,17)	<i>476,71</i>	476,90 (+0,02)	476,95	- (-0,08)	476,87	- (-0,03)	476,83
-	-	-	-	-	847,76 480,36	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	1,7649	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	561,39	-	527,4	-	-	-	-	-	-
57,62 (-0,10)	57,52	- (+0,02)	57,57	- (-0,03)	57,54	- (-0,02)	<i>57,52</i> 904,08 5,95 <sup>-3</sup>	57,33	57,33	- (-0,01)	57,32	- (-0,01)	57,31
-	-	-	-	-	-	-	534,24 1218,21	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	0,4385	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	63,4	-	-	-	-	-	-
1001,81		999,09		1000,51		1000,35		999,90		1000,15		1000,09	

(16)  $\frac{1,205}{0,605} = 2,01 \quad \left( z = \frac{K}{\eta} \right)$

(17)  $561,39 \times \frac{847,76}{997,99} = 476,88$

(18)  $527,4 \times \frac{534,23}{590,8} = 476,90$

5 6

coordonnées en chiffres italiques (415,2), les concentrations relatives en chiffres gras (415,20), les concentrations qui thèses (+23,32).

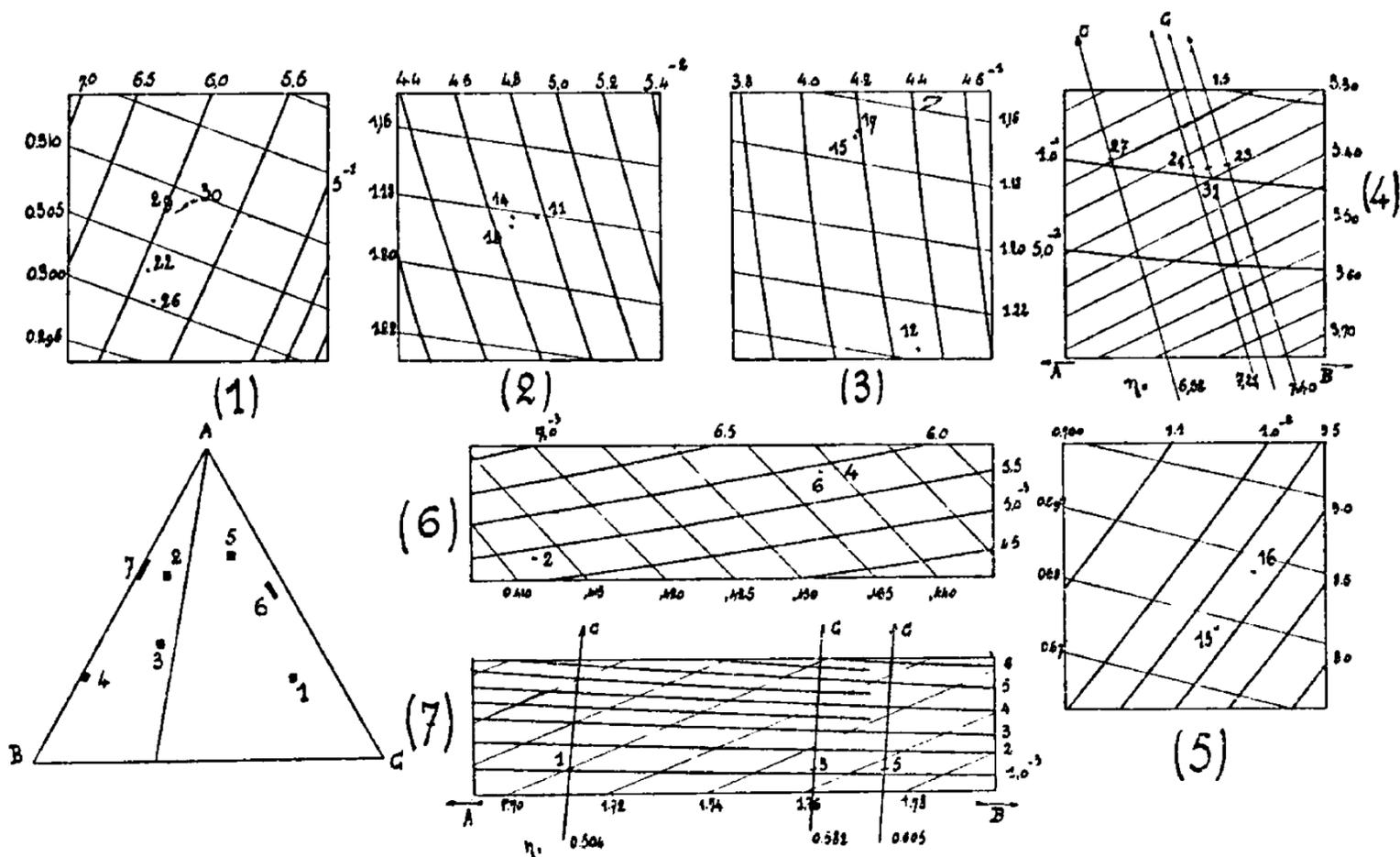


Fig. 42.

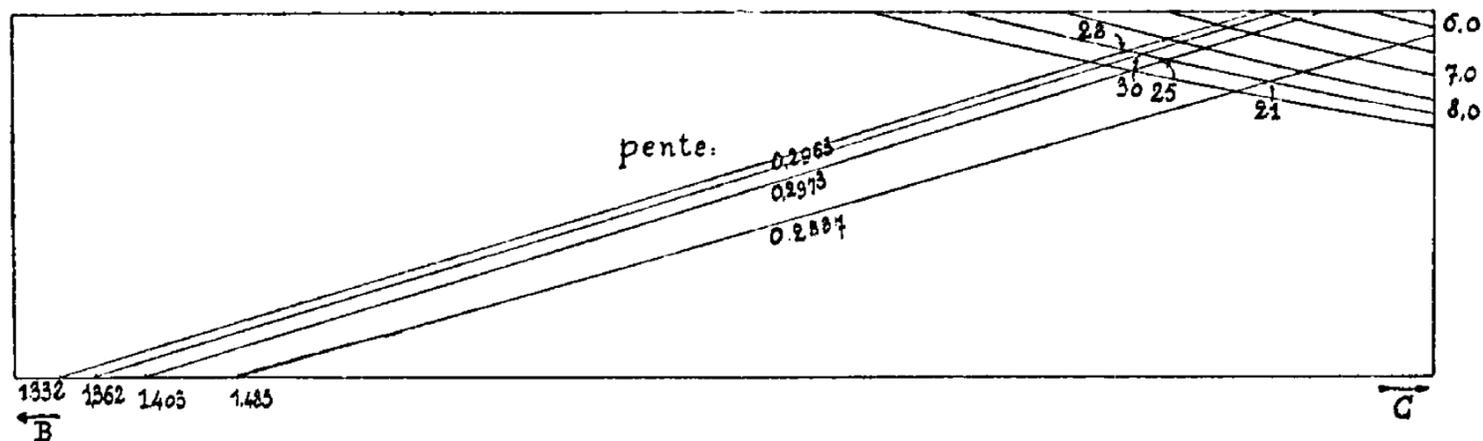


Fig. 43.

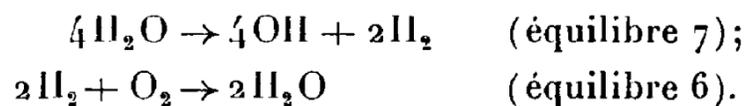
Fig. 42 et 43. — Portions des diagrammes triangulaire (2, 1, - 2) et carré représentant les différents calculs graphiques utilisés dans les calculs d'équilibres chimiques des Tableaux IV, V et VI.

Dans les portions représentées sur la figure 42, on distingue les isocrases, rectilignes, des courbes K qui ne le sont pas — les cotes des isocrases et celles des courbes K sont écrites sur des côtés différents des carrés ou rectangles; l'orientation réelle de ces portions peut être retrouvée d'après le sens de la concavité des courbes, toutes concaves vers BC. Dans la figure 43, la valeur indiquée de la pente des droites isocrases (0,2963; 0,2973; ...) est égale au quotient  $\frac{P_2}{P_1}$ , et les chiffres portés par BC (1,332; 1,362; ...) sont les valeurs de  $\rho$  correspondantes (voir Tableau VI, page 116).

obtenir le point de départ d'un autre calcul à une température légèrement différente.

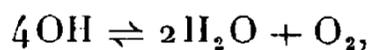
Les calculs partiels se suivent dans notre cycle, dans un ordre qui n'est pas celui des grandeurs décroissantes des constantes des différents équilibres. Les corps en présence ayant des rôles différents dans ces équilibres, il est évident qu'un cycle de calcul pourra rapidement donner des résultats dans certains cas, ne rien valoir dans d'autres. On devra se rendre compte des influences des différents corps suivant leurs concentrations et cela permettra de choisir une suite de calculs partiels de préférence à une autre, l'expérience du calcul étant en définitive le meilleur guide. Il peut aussi être préférable de commencer les approximations par le calcul d'un équilibre déterminé, surtout quand on part d'une valeur présumée des concentrations à l'équilibre dont on ignore le degré d'approximation. A cette fin, on préparera, pour chaque équilibre, le calcul à partir des éléments initiaux, et l'on commencera le calcul par l'équilibre partiel qui est le plus éloigné de son état réel d'équilibre.

Les calculs d'approximation sont assez courts dans le cas de mélanges riches en hydrogène, mais quand le mélange gazeux est riche en oxygène ( $e < 1$ ), les approximations sont très pénibles. En effet, l'oxygène se transforme en oxhydrile OH, non par une réaction directement calculable, mais par la suite de deux réactions



La première réaction libère un peu d'hydrogène, l'hydrogène libéré se combine à l'oxygène pour reformer de l'eau, et il reste le radical OH : les approximations successives sont donc très lentes.

Pour calculer rapidement la concentration de l'oxhydrile, l'emploi de la réaction résultante des deux réactions précédentes serait évidemment préférable; cette réaction résultante est la suivante :



d'un type anormal ( $n = -1$ ), et pour laquelle nous n'avons pas construit de graphique <sup>(1)</sup>. Le calcul, utilisant uniquement les deux équilibres (6) et (7) est

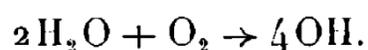
---

<sup>(1)</sup> L'étude géométrique que nous avons faite des diagrammes triangulaires permettrait de construire facilement ce diagramme. Le point caractéristique se trouverait dans l'angle des côtés AB et AC, *au-dessus du sommet A*. Mais le calcul d'un tel graphique demanderait un temps considérable, pour ne servir que dans de très rares occasions.

très lent; ainsi, pour  $\varepsilon = \frac{1}{e} = 1,40$  ( $T = 3000^\circ \text{K.}$ ), nous avons les valeurs successives de la variable chimique pour les équilibres 6, 7, 1 et 2 :

6...	39,96	-18,24	-11,40	-4,77	-2,33	-1,22	-0,17
7...	77,10	19,05	9,15	3,30	1,34	0,93	
1...	36,87	-5,79	-1,62	-1,15	-0,41	-0,23	
2...	28,17	1,80	-1,24	-0,41	-0,26	-0,07	

en calculant à partir de l'eau et de l'oxygène en excès. Le nombre de cycles de calculs s'est trouvé réduit de 6 à 5 lorsque nous avons pris les valeurs obtenues précédemment comme point de départ d'un nouveau calcul avec  $T = 2950^\circ \text{K.}$  Dans un autre cas, une estimation tenant compte du recul des dissociations par abaissement de la température a permis également de ne réaliser que cinq cycles de calculs. Les approximations ont été arrêtées quand la variable chimique est devenue inférieure à un demi-millième pour tous les équilibres du cycle. (On remarquera l'allure lentement décroissante de la variable chimique dans l'exemple ci-dessus.) Les calculs pour  $\varepsilon = \frac{1}{e} = 2,00$ , effectués avec un point de départ approché n'ont pu être arrêtés, après onze cycles, qu'après avoir fixé approximativement la valeur de la concentration de l'oxhydrile, et réalisé directement la réaction



Il a même été impossible de déterminer la température de combustion du mélange  $2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$  en raison de la lenteur de la transformation de l'oxygène en OH dans les cycles successifs d'approximations. Le temps nécessaire pour calculer la température de combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène est donc très variable : si la détermination fait partie d'une série continue dont les valeurs permettent de prévoir approximativement les concentrations relatives, 3 heures peuvent suffire. Mais s'il s'agit d'un calcul isolé, le temps employé dépendra surtout du choix plus ou moins heureux de la température au voisinage de la valeur cherchée, et le résultat pourra n'être atteint qu'après un travail beaucoup plus considérable.

REMARQUES. — 1° *Interpolations.* — La table annexée (XVI) donne les valeurs des *logarithmes* des constantes K de 50 en 50 degrés; la détermination de la constante K à une température non inscrite sur ces tables se fera par l'intermédiaire du logarithme dont on cherchera la valeur par interpolation. Le retour au nombre donnera K.

2° *Fautes de calcul.* — Les erreurs de calcul sont faciles à trouver en raison de la vérification que donne l'addition des concentrations partielles d'une colonne paire ou impaire. Mais il peut arriver que les nombres calculés se heurtent à des impossibilités (par exemple  $\xi$ , négatif, et en valeur absolue, supérieure à la plus petite des concentrations des corps présents). La pratique de ces calculs nous a fait connaître les sources d'erreurs suivantes :

I. Report des points. (Erreur d'une puissance de 10 sur les courbes cotées, erreur sur le report de l'isocrase.)

II. Lecture des coordonnées.

III. Erreurs sur le *signe* de la variable chimique, sur les concentrations, etc.

IV. Erreur dans l'application de la formule (253)  $\frac{N}{1-z}$  :  $z$  n'est pas nécessairement la coordonnée la plus petite; c'est la coordonnée du corps de plus faible coefficient dans l'équation de l'équilibre chimique. Elle est mesurée par la distance à AB du point représentant l'état de l'équilibre partiel calculé.

V. Erreur dans la formule de correction  $\frac{\xi}{1-\xi}$  [(247) ou (255)] : le dénominateur est égal au total des concentrations à réduire à l'unité; erreur dans le signe des corrections à faire à chaque concentration relative.

VI. Erreurs dues à l'imperfection du graphique : nous avons parfois constaté dans le cas où la concentration d'un corps prenant part à un équilibre du deuxième ordre est très petite, que le calcul effectué sur le corps dont la concentration est la plus élevée donnait à la variable chimique une valeur négative, de valeur absolue plus grande que la concentration du corps en faible proportion. La nouvelle concentration serait donc négative; cette impossibilité se résout en calculant directement la faible concentration, au lieu de la déduire des concentrations plus fortes par l'intermédiaire de la variable chimique. La précision du calcul se trouvera accrue si l'on utilise les fragments de triangle décrits pages 35, qui correspondent à des hauteurs du triangle de référence supérieures à 1<sup>m</sup>, ou en *calculant* la coordonnée la plus petite (*voir* page 13, VI, et page 34, VI).

**Critique de la méthode d'approximations successives.** — En dehors de ces fautes plus ou moins évitables, se glissent, dans le calcul, des erreurs qui font que chaque résultat n'est jamais rigoureusement exact; ces erreurs tendent

vers zéro quand le système chimique se rapproche de l'état d'équilibre réel, et leur existence ne trouble en rien la convergence des états successifs calculés.

Dans le calcul partiel d'un équilibre, nous supposons que la pression à laquelle sont soumis les composants demeure constante; si notre système était le siège d'un seul équilibre, il n'y aurait pas lieu de réduire à l'unité les concentrations après la répartition des molécules et le calcul serait rigoureusement exact. Mais, en fait, plusieurs équilibres coexistent dans notre système et après le calcul de chaque équilibre, il faut réduire à l'unité l'ensemble des concentrations. Soient  $\sigma$  la concentration relative de l'un d'eux, et  $\xi$  le « mouvement » de l'équilibre calculé, « mouvement » donné par la grandeur de la variable chimique; après le calcul partiel, la concentration relative est devenue  $\sigma + n\xi$ . Lorsqu'on replace cet équilibre dans le système immobile d'où il avait été momentanément isolé, la réduction à l'unité des pressions ramène sa concentration relative à la valeur suivante :

$$(256) \quad \sigma' = (\sigma + n\xi) \frac{1}{1 + n\xi} = \sigma + (1 - \sigma) \frac{n\xi}{1 + n\xi}.$$

Le calcul est donc inexact, du fait que la pression finale diffère de la pression initiale (tout autre mode de calcul changerait les rapports des nombres d'atomes des corps en présence, et la suppression pure et simple de la réduction à l'unité n'empêcherait pas la concentration relative d'un équilibre d'augmenter si la variable chimique relative à cet équilibre particulier est positive, de décroître dans le cas contraire). Les pressions initiale et finale ne sont égales, et le calcul conduit d'après la méthode exposée n'est rigoureux, que si la variable chimique  $\xi$  est nulle (nous écartons nécessairement  $\sigma = 1$  : un seul équilibre).

L'« erreur » sur les résultats trouvés sera d'autant plus petite, à variable chimique égale, que la concentration relative de l'équilibre sera plus grande et, à concentration relative égale, que la variable chimique sera plus petite.

Ces erreurs se corrigeraient d'ailleurs par un nouveau calcul du même équilibre, conduit de la même manière mais qui serait moins inexact que le précédent puisque la variable chimique serait plus faible, une série illimitée de calculs devant conduire aux valeurs exactes.... Mais la précision des calculs d'approximation est bien supérieure à la précision avec laquelle sont connues les constantes des équilibres chimiques; un seul calcul partiel suffit pour chaque équilibre, les cycles de calcul suivants corrigeant au fur et à mesure les nombres obtenus.

Ainsi donc, la méthode que nous avons suivie se justifie facilement. Néanmoins, nous étudierons de plus près le calcul des équilibres, en cherchant à lui donner des solutions plus exactes, rigoureuses même, qui nous serviront par la suite.

**Solutions plus approchées et solutions rigoureuses du calcul des équilibres homogènes.** — Nous distinguerons les solutions relatives aux équilibres du premier ordre, et celles relatives aux équilibres du second ordre.

*Équilibres du premier ordre.* — La méthode qui vient immédiatement à l'esprit tient compte, dans le calcul du coefficient de dissociation  $\tau$ , de l'augmentation de pression produite par la dissociation.

Soit l'équilibre



appelons, pour simplifier,  $a_{q,0}$  la concentration relative initiale du corps  $A_q$ . (*Nous enlevons momentanément les crochets pour simplifier l'écriture.*) Quand cet équilibre est établi, la concentration partielle de l'équilibre est devenue

$$(258) \quad \sigma = a_{q,0} \left( 1 + \frac{n}{p} \tau \right).$$

Le coefficient de dissociation doit être tel que, sous cette concentration partielle, le système soit en équilibre. La constante d'équilibre  $K'_a$  donnée par la formule fondamentale en fonction de la constante numérique  $K_a$ , est aussi donnée, en fonction du coefficient  $\tau$  par la formule [(37), p. 222 (31<sup>e</sup> cahier)]; nous en tirons :

$$(259) \quad K'_a = \frac{K_a}{\sigma^n} = \frac{K_a}{\left[ a_{q,0} \left( 1 + \frac{n}{p} \tau \right) \right]^n} = \frac{r^r}{p^p} \cdot \frac{\tau^r}{(1-\tau)^p [r\tau + p(1-\tau)]^n},$$

équation qui se simplifie en

$$(260) \quad \frac{K_a}{(a_{q,0})^n} = \frac{r^r}{p^p} \cdot \frac{\tau^r}{(1-\tau)^p}.$$

Le coefficient de dissociation étant déterminé par cette équation, plus simple que l'équation (37), nous aurons réalisé l'équilibre, en tenant compte seulement de l'augmentation de pression due à la dissociation calculée.

Mais cette solution (1) n'est encore qu'une approximation. La solution rigoureuse doit en effet tenir compte de la réduction à l'unité des concentrations relatives des différents corps : le coefficient de dissociation  $\tau$  doit avoir une valeur telle que les constituants, sous leurs nouvelles concentrations partielles réduites à l'unité, soient réellement en équilibre.

Reprenons donc notre calcul; avant le calcul partiel de cet équilibre, le système est formé de

$$(261) \quad \begin{cases} [a_q] \text{ molécules de } A_q = (1 - \tau_0) a_{q,0}, \\ [a_s] \quad \quad \quad \text{de } A_s = \frac{r}{p} \tau_0 a_{q,0}. \end{cases}$$

le coefficient de dissociation du corps  $A_q$  est  $\tau_0$ , et la concentration du corps  $A_q$  initialement présent est

$$(262) \quad a_{q,0} = [a_q] + \frac{p}{r} [a_s]$$

(nous conservons la forme  $a_{q,0}$  plus simple que  $[a_q]_0$ ).

Soit  $\tau_1$  la valeur exacte du coefficient de dissociation, les nouvelles concentrations des corps  $A_q$  et  $A_s$  sont alors

$$(263) \quad \begin{cases} (A_q) : a_{q,0} (1 - \tau_1), \\ (A_s) : a_{q,0} \frac{r}{p} \tau_1. \end{cases}$$

L'augmentation de pression due au calcul de cet équilibre doit être corrigée; chaque concentration est alors multipliée par le facteur

$$(264) \quad \frac{1}{1 + a_{q,0} \frac{n}{p} (\tau_1 - \tau_0)}.$$

Les concentrations définitives des deux corps  $A_s$  et  $A_q$  sont alors

$$(265) \quad \begin{cases} [a_q]' = a_{q,0} \frac{1 - \tau_1}{1 + a_{q,0} \frac{n}{p} (\tau_1 - \tau_0)}, \\ [a_s]' = \frac{r}{p} a_{q,0} \frac{\tau_1}{1 + a_{q,0} \frac{n}{p} (\tau_1 - \tau_0)}, \end{cases}$$

(1) Cette solution reste applicable dans le cas où la concentration partielle de l'équilibre considéré est faible, puisque la réduction à l'unité des concentrations des différents corps en présence influe très peu sur les concentrations des constituants d'un tel système. Nous montrerons ci-après (p. 119 et 121) un exemple d'utilisation de cette formule.

et la concentration relative de l'équilibre, qui en est la somme, est

$$(266) \quad \sigma_1 = \frac{a_{q,0} \left(1 + \frac{n}{p} \tau_1\right)}{1 + a_{q,0} \frac{n}{p} (\tau_1 - \tau_0)};$$

ce sont ces concentrations qui doivent entrer dans la définition de la constante relative à cet équilibre  $\left(K'_a = \frac{[a_s]'^r}{[a_q]'^p}\right)$ , et dont la valeur numérique se déduit elle-même de la constante purement *numérique*  $K_a$  par la formule fondamentale

$$(267) \quad K'_a = \frac{K_a}{\sigma^n}.$$

Tous calculs faits, on obtient l'équation

$$(268) \quad K_a = \frac{\left(a_{q,0}\right)^{2n} \left(1 + \frac{n}{p} \tau_1\right)^n \left(\frac{r}{p} \tau_1\right)^r}{\left[1 + a_{q,0} \frac{n}{p} (\tau_1 - \tau_0)\right]^{2n} (1 - \tau_1)^p},$$

de degré  $2r - p$  par rapport à l'inconnue,  $\tau_1$ , et où  $a_{q,0}$  et  $\tau_0$  sont les grandeurs numériques qui définissent l'état initial du système.

*Équilibres du deuxième ordre.* — Nous ne pouvons pas donner d'autre solution approchée du calcul des équilibres du deuxième ordre que celle que nous avons exposée antérieurement. En effet, le coefficient de dissociation qui est une variable parfaitement adaptée à la définition de l'état d'un système du premier ordre ne présente pas d'analogue pour la définition d'un système général du second ordre <sup>(1)</sup> : la seule variable qui puisse être employée est la variable chimique  $\xi$ , qui nécessite d'ailleurs une définition préalable du système, définition donnée par les concentrations des trois corps en présence. Bien mieux, l'emploi de cette variable chimique conduit, pour la solution rigou-

---

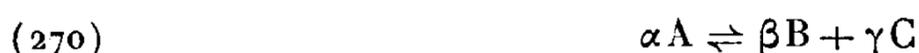
<sup>(1)</sup> Nous aurions pu utiliser la variable chimique  $\xi$  pour définir le « mouvement » de l'équilibre du premier ordre que nous venons de calculer. Les formules (188), (189) et (193) donnent en effet :

$$(269) \quad \xi = (\tau_1 - \tau_0) \left(\frac{a_q}{p} + \frac{a_s}{r}\right);$$

le premier facteur du dénominateur de la formule (268) deviendrait  $1 + n\xi$ , mais le reste de l'équation n'éprouve pas, bien au contraire, de simplification équivalente, puisque le coefficient de dissociation  $\tau_1$  y figure seul, et non sous la forme de la différence  $\tau_1 - \tau_0$ .

reuse du problème posé, à des formules plus symétriques que celles auxquelles conduit, pour le premier ordre, l'usage du coefficient de dissociation.

Le système du second ordre étant le siège de la réaction



réalisée à partir des concentrations relatives,  $a_0, b_0, c_0$ , des trois composants (pour simplifier, nous supprimons également les crochets habituellement utilisés dans l'écriture symbolique des concentrations), la variable chimique relative à cette réaction, telle que le système soit en équilibre véritable après réduction à l'unité des concentrations de tous les corps présents, est donnée par l'équation

$$(271) \quad K_a = \frac{(\sigma_0 + n\xi)^n (b_0 + \beta\xi)^\beta (c_0 + \gamma\xi)^\gamma}{(1 + n\xi)^{2n} (a_0 - \alpha\xi)^\alpha},$$

dans laquelle  $\sigma_0$  et  $n$  ont leur signification habituelle (<sup>1</sup>)

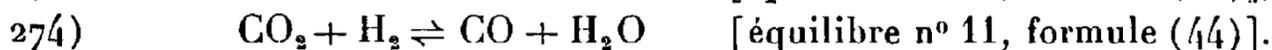
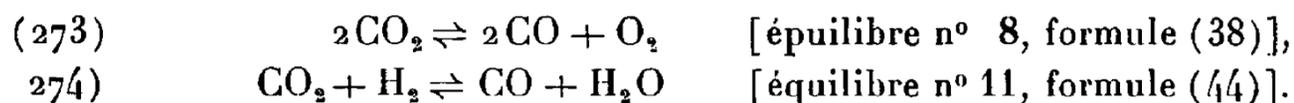
$$(272) \quad (\sigma_0 = a_0 + b_0 + c_0, \quad n = \beta + \gamma - \alpha),$$

et où  $K_a$  est la constante numérique définie par la température et la pression totale du système. Cette équation s'obtient comme l'équation (268) en exprimant que conformément à la loi d'action de masse l'équilibre est réellement atteint sous les concentrations réduites à l'unité des composantes du système.

Les formules (268) et (271) montrent la complexité de la solution rigoureuse de chaque problème partiel. Solution superflue puisque le calcul des problèmes voisins rendra inutile, par la réduction à l'unité des concentrations des constituants, la détermination exacte qui vient d'être faite. Nous nous contenterons donc de notre méthode d'approximations, basée sur des formules simples, et qui conduit assez rapidement à des résultats dont la précision numérique dépasse de beaucoup l'exactitude des constantes d'équilibre  $K$ .

## 2. — COMBUSTION DE MÉLANGES D'OXYGÈNE ET DE CARBURES D'HYDROGÈNE.

L'introduction du carbone dans les produits soumis à la combustion augmente d'une unité le nombre des réactions d'équilibre indépendantes : nous prendrons suivant les cas l'une ou l'autre des réactions :




---

(<sup>1</sup>) Remarquons l'analogie entre les degrés des équations (268) et (271) : celui de la première est  $2r - p$ , celui de la seconde  $2(\beta + \gamma) - \alpha$ .

La première de ces réactions, du type (2, 1, - 2) se calcule comme les deux réactions de ce type qui interviennent dans la combustion de l'hydrogène; la seconde est une réaction du troisième ordre, à laquelle nous appliquerons la représentation plane au moyen du diagramme carré.

**Équilibres du troisième ordre.** — La réaction schématique  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , dont nous avons donné précédemment le mode de représentation (2<sup>e</sup> Partie, Chap. III), s'applique au cas précédent, en appelant A, B, C, D les corps  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cet équilibre se calculera de la manière suivante : Soit P la pression partielle des constituants de cet équilibre [la réaction (274) se faisant sans variation de volume, il n'est pas utile d'en connaître la valeur; on peut la prendre arbitrairement égale à l'unité]; soient :

$$(275) \quad \begin{cases} p_1 = C_1 P = [\text{CO}_2] + [\text{CO}], \\ p_2 = C_2 P = [\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \end{cases}$$

les pressions partielles invariables des composants carbonés et hydrogénés. Un point M, situé dans notre diagramme carré, et dont les coordonnées seront  $(x, y)$ , représente un mélange formé de :

$$\begin{aligned} [c] &= C_1 x && \text{molécules d'oxyde de carbone,} \\ [a] &= C_1(1-x) && \text{» de gaz carbonique,} \\ [b] &= C_2 y && \text{» d'hydrogène,} \\ [d] &= C_2(1-y) && \text{» de vapeur d'eau.} \end{aligned}$$

La pente de l'isocrase passant par le point M est alors

$$(276) \quad -\frac{p_1}{p_2} = -\frac{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]}{[\text{H}_2] + [\text{H}_2\text{O}]}.$$

La parallèle à l'isocrase menée par le sommet D du carré passe par le point de cote  $\frac{p_1}{p_2}$  située sur la parallèle à CB, si  $p_1 < p_2$ , et par le point de cote  $\frac{p_2}{p_1}$  située sur la parallèle à AB si  $p_1 > p_2$ .

Les courbes cotées K se trouvant, dans le cas présent, toutes situées dans la moitié ABC du carré (*fig. 37*), on déterminera les isocrases par leur intersection avec les côtés AB ou BC, ce qui fera tracer la plus petite portion d'isocrase possible; ce point est donné par le rapport

$$(277) \quad \begin{cases} (\text{sur AB}) & \frac{C'}{A'} = \frac{[\text{CO}] + [\text{H}_2]}{[\text{CO}_2] - [\text{H}_2]} & \{ [\text{CO}_2] > [\text{H}_2] \}, \\ (\text{sur BC}) & \frac{B'}{D'} = \frac{[\text{H}_2] - [\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{CO}_2]} & \{ [\text{CO}_2] < [\text{H}_2] \}; \end{cases}$$

ce point d'intersection est reporté facilement au moyen des graduations situées sur les côtés AB et BC eux-mêmes.

La courbe cotée K ne dépend que de la température, puisque la réaction considérée a une contraction nulle. La mesure des coordonnées  $(x', y')$  du point d'intersection de la courbe cotée et de l'isocrase permet de calculer les nouvelles concentrations relatives :

$$(278) \quad \begin{array}{l} [a'], [b'], [c'], [d'], \\ \left\{ \begin{array}{l} [a'] = [\text{CO}_2] = C_1(1-x'), \quad [c'] = [\text{CO}] = C_1 x', \\ [b'] = [\text{H}_2] = C_2 y', \quad [d'] = [\text{H}_2\text{O}] = C_2(1-y'). \end{array} \right. \end{array}$$

La vérification du calcul consiste en ce que la somme des concentrations relatives qui viennent d'être déterminées est égale à la somme des concentrations avant le calcul. En pratique, nous ne mesurerons que les distances du point d'intersection aux côtés BC et AB ou CD : nous aurons ainsi  $(1-x)$  et  $y$  ou  $(1-y)$ . Nous calculerons donc les nouvelles coordonnées qui seront

$$(279) \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{CO}_2]' = C_1(1-x), \\ [\text{H}_2]' = C_2 y \quad \text{ou} \quad [\text{H}_2\text{O}]' = C_2(1-y). \end{array} \right.$$

En raison de l'imperfection du graphique ainsi que des erreurs sur la mesure des coordonnées, les différences

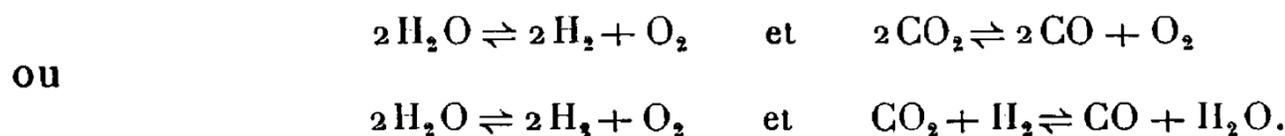
$$[\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]' \quad \text{et} \quad [\text{H}_2] - [\text{H}_2]' \quad \text{ou} \quad [\text{H}_2\text{O}]' - [\text{H}_2\text{O}]$$

ne seront pas rigoureusement égales; nous prendrons pour la variable chimique  $\xi_3$  la moyenne des deux différences trouvées. Nous aurons alors

$$(280) \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{CO}_2]' = [\text{CO}_2] - \xi_3, \quad [\text{CO}]' = [\text{CO}] + \xi_3, \\ [\text{H}_2]' = [\text{H}_2] - \xi_3, \quad [\text{H}_2\text{O}]' = [\text{H}_2\text{O}] + \xi_3. \end{array} \right.$$

La somme des concentrations n'étant pas affectée par le calcul de cet équilibre, aucune nouvelle réduction à l'unité n'est nécessaire.

**Choix des équilibres.** — Dans le calcul des concentrations à l'équilibre des produits de la combustion d'un carbure d'hydrogène, nous pourrions donc utiliser, en dehors des deux équilibres du premier ordre et de l'équilibre du deuxième ordre  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{OH} + \text{H}_2$ , deux équilibres du deuxième ordre ou bien un équilibre du deuxième ordre et un du troisième ordre



L'équilibre du troisième ordre est d'un calcul plus facile que les équilibres du deuxième ordre, puisqu'il ne nécessite pas de réduction à l'unité des nouvelles concentrations. Il semble donc qu'il soit possible de l'utiliser dans le calcul de tous les équilibres existant entre les produits de la combustion d'un carbure d'hydrogène. En fait, dès que l'oxygène se trouve en excès notable par rapport à la quantité suffisante pour transformer le carbure en un mélange de vapeur d'eau et d'oxyde de carbone, il devient très difficile de faire réagir cet oxygène en excès sur l'oxyde de carbone par l'intermédiaire de la réaction utilisant le diagramme carré et de nombreuses approximations sont nécessaires pour obtenir la composition des produits de la réaction; si la proportion d'oxygène suffit pour donner la combustion théorique complète (gaz carbonique et eau), c'est par dizaines qu'il faut compter les approximations nécessaires. Nous utiliserons donc les deux équilibres du deuxième ordre pour le calcul des réactions en milieu riche en oxygène (composition théorique :  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), et l'équilibre du troisième ordre dans un milieu pauvre en oxygène : ( $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Cependant cette règle peut souffrir des exceptions : si l'on calcule les concentrations en utilisant des valeurs approchées très voisines des valeurs réelles, on pourra employer l'un quelconque des deux groupes de réactions puisque les corps sont peu éloignés de l'état d'équilibre et que la variable chimique demeure faible. Mais, dans un premier calcul, lorsqu'on ignore encore quel est l'ordre de grandeur des concentrations qu'on veut déterminer, il est sage de s'en tenir à cette indication. Nous donnons ci-après un exemple de calcul se rapportant à chacun de ces cas.

**Explication des Tableaux V et VI (1).** — Le *Tableau V* se rapporte au calcul des concentrations à l'équilibre des produits de la combustion complète de l'éthylène



Le diagramme triangulaire est seul employé, et la disposition du calcul en colonnes paires et impaires est identique à celle que présentait le *Tableau IV*. Quelques simplifications ont été cependant introduites : la simultanéité du calcul des dissociations de l'hydrogène et de l'oxygène diminue l'ampleur du

---

(1) Pour la lecture de ces deux tableaux, voir l'indication relative à la typographie portée en bas au *Tableau IV*, pages 100 et 101.

TABLEAU

Conditions initiales.....  $C_2H_4 + 3O_2$   $T = 3075^\circ K$

Constituants.	Colonnes impaires.	Colonnes paires.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
H <sub>2</sub> ....	-	-	50	47,44	45,69	45,77	-	45,91	47,31	47,86	45,56	45,62	46,18	46,18
» ...	(correction)	$\sigma$	(-2,58)	108,5	(+0,08)	-	(+0,14)	103,11	(+0,55)	-	(+0,03)	100,71	-	107,9
» ...	( $\xi_1$ )	$k$	-	-	-	-	-	$6,14877^{-1}$	-	-	-	$6,2053^{-1}$	-	-
» ...	( $\xi_1$ )	$\tau$	-	-	-	-	-	365,01	(-1,40)	-	-	368,76	(-0,57)	-
H....	-	-	60	56,93	-	57,03	-	57,20	54,40	55,03	-	55,09	53,96	53,95
» ...	(correction)	$\frac{1}{2} [H]$	(-3,07)	-	(+0,10)	-	(+0,17)	28,60	(+0,63)	-	(+0,00)	27,545	(-0,01)	-
» ...	-	$[H_2]_0$	-	-	-	-	-	74,51	-	-	-	73,165	-	-
» ...	-	$\tau [H_2]_0$	-	-	-	-	-	27,20	-	-	-	26,98	-	-
O <sub>2</sub> ....	-	-	85	80,65	-	80,79	77,77	78,00	88,12	89,14	87,99	88,09	87,42	87,41
» ...	(correction)	$\sigma$	(-4,35)	-	(+0,14)	-	(+0,23)	149,50	(+1,02)	242,3	(+0,10)	140,02	(-0,01)	-
» ...	( $\xi_1$ )	$k$	-	-	-	-	-	$2,16053^{-1}$	-	-	-	$2,3068^{-1}$	-	-
» ...	( $\xi_1$ )	$\tau$	-	-	-	-	-	225,36	(-10,11)	-	-	233,50	(+0,88)	-
O....	-	-	75	71,16	-	71,29	-	71,50	51,27	51,87	-	51,93	53,26	53,25
» ...	(correction)	$\frac{1}{2} [O]$	(-3,84)	-	(+0,13)	-	(+0,21)	35,75	(+0,60)	-	(+0,06)	25,965	(-0,01)	-
» ...	-	$[O_2]_0$	-	-	-	-	-	113,75	-	-	-	114,055	-	-
» ...	( $2\xi_2$ )	$\tau [O_2]_0$	-	-	(-3,60)	-	-	25,635	-	-	(-2,30)	26,63	-	-
H <sub>2</sub> O...	-	-	232	220,11	223,61	224,00	-	224,69	-	227,31	229,61	229,88	-	229,86
» ..	(correction)	$\sigma$	(-11,89)	-	(+0,39)	-	(+0,68)	-	(+2,02)	364,31	(+0,27)	-	(-0,02)	-
» ..	-	$k$	-	-	-	-	-	-	-	$9,20^{-3}$	-	-	-	-
» ..	$\frac{[H_2] + [H_2O]}{2[O_2] + [H_2O]} =$	-	-	-	-	-	-	-	$\frac{257,17}{405,59} =$	0,6784	-	-	-	-
» ..	-	$x_6$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
» ..	-	$x_7$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH...	-	-	160	151,80	148,30	148,56	-	149,01	-	150,75	-	150,92	-	150,91
» ...	(correction)	$\sigma$	(-8,20)	419,35	(+0,28)	-	(+0,14)	-	(+1,74)	-	(+0,17)	-	(-0,01)	426,95
» ...	-	$k$	-	$4,75^{-2}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$4,665^{-2}$
» ...	$\frac{[H_2O] + [OH]}{2[H_2] + [H_2O]} =$	-	$\frac{371,91}{314,99} =$	1,1807	-	-	-	-	-	-	-	-	$\frac{380,77}{322,22} =$	1,1817
» ...	-	$J_1$	-	355,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	354,6
CO...	-	-	245	232,44	-	232,85	226,81	227,50	-	230,15	-	230,41	-	230,39
» ...	(correction)	-	(-12,56)	-	(+0,41)	-	(+0,08)	-	(+2,65)	-	(+0,26)	-	(-0,02)	-
» ...	( $2\xi_2$ )	$J_2$	-	-	-	-	(-0,04)	-	-	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub> ...	-	-	147	139,47	-	139,71	145,75	146,19	-	147,89	-	148,06	-	148,05
» ..	(correction)	$\sigma$	(-7,59)	-	(+0,24)	453,35	(+0,14)	-	(+1,70)	-	(+0,17)	-	(-0,01)	-
» ..	-	$k$	-	-	-	$4,30^{-1}$	-	-	-	-	-	-	-	-
» ..	$\frac{[CO_2] + [CO]}{2[O_2] + [CO_2]} =$	-	-	-	$\frac{372,56}{301,29} =$	1,2365	-	-	-	-	-	-	-	-
» ..	-	$x_8$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Totaux.....		1000,00	1054,00		998,25		996,98		988,49		998,85		1000,09	
Calculs annexes.....			(2) $355 \frac{371,91}{891,5} = 148,30$		(8) $242,3 \frac{275,17}{757,7} = 87,99$		(14) $184,1 \frac{378,35}{815,9} = 85,37$		(4) $172,7 \frac{372,56}{827,3} = 77,77$		(12) $354,6 \frac{380,77}{892,1} = 151,35$		(18) $236,9 \frac{276,31}{763,1} = 85,78$	
Points représentant les calculs partiels.....			11		12		13		14					

V.

Équilibres n°.....	6.	7.	8.	11.	1.	2.
log K <sub>a</sub> .....	3,525	2,299	1,290	0,883	2,802	2,509
K <sub>a</sub> .....	3,35 <sup>-3</sup>	1,992 <sup>-2</sup>	1,95 <sup>-1</sup>	7,64 <sup>0</sup>	6,34 <sup>-2</sup>	3,23 <sup>-2</sup>

13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.
46,40 (-0,01)	46,39	- (+0,09)	46,48 100,73 6,29405 <sup>-1</sup> 368,73	46,40 (+0,01)	46,41	46,11 (+0,01)	46,12	-	46,12 107,2	46,24	46,24 100,48 6,3097 <sup>-1</sup> 369,12	46,28 (-0,01)	46,28
-	53,94	- (+0,11)	54,05 27,025	54,21 (+0,02)	54,23	- (+0,01)	54,24	- (+0,01)	54,25	- (-0,01)	54,24	54,16	54,16
-	-	-	73,505 27,105	-	-	-	-	-	-	-	73,36 27,08	-	-
-	87,39 184,1	85,37 (+0,17)	85,54 138,89 2,3256 <sup>-1</sup> 234,39	85,91 (+0,02)	85,93 226,9	85,78 (+0,02)	85,80 184,3	85,70	85,70	- (-0,01)	85,69 138,32 2,33517 <sup>-1</sup> 234,84	85,70 (+0,01)	85,71
-	53,24	- (+0,11)	53,35 26,675	52,60 (+0,01)	52,61	- (+0,01)	52,62	- (+0,01)	52,63	-	52,63	52,61	52,61
-	-	-	112,215 26,30	-	-	- (-0,20)	-	-	-	- (+0,24)	112,005 26,305	-	-
229,42 (-0,02)	229,37	- (+0,40)	229,83	- (+0,07)	229,90 326,24 9,246 <sup>-3</sup>	230,20 (+0,03)	230,23	- (+0,02)	230,25	230,01 (-0,03)	229,98	- (+0,01)	229,99
-	-	-	-	276,31 401,76	0,6878	-	-	-	-	-	-	-	-
151,35 (-0,03)	151,32	- (+0,31)	151,63	- (+0,02)	151,68	- (+0,02)	151,70	- (+0,02)	151,72 428,09 4,653 <sup>-2</sup>	151,96 (-0,02)	151,94	- (+0,01)	151,95
-	-	-	-	-	-	-	-	381,97 322,49	1,1814 355,2	-	-	-	-
-	230,33	226,29 (+0,10)	226,75	- (+0,07)	226,82	- (+0,03)	226,85	226,65 (+0,01)	226,57	- (-0,03)	226,64	- (+0,01)	226,65
-	148,02 465,74 4,186 <sup>-1</sup>	152,06 (+0,31)	152,37	- (+0,05)	152,42	- (+0,03)	152,44 465,09 4,192 <sup>-1</sup>	152,64 (+0,02)	152,66	- (-0,02)	152,64	- (+0,01)	152,65
378,35 322,80	1,1721	-	-	-	-	379,29 324,04	1,1705	-	-	-	-	-	-
1000,22	-	997,98	-	999,70	-	999,85	-	999,90	-	1000,12	-	999,95	-

(20)  $184,3 \frac{379,29}{815,70} = 85,70$   
 (22)  $355,2 \frac{381,97}{892,8} = 151,96$

Vérification finale :

H = 758,65 au lieu de 758,60  
 O = 1137,92 " 1137,90  
 C = 379,30 " 379,30

TABLEAU

Conditions initiales..... C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+1,25O<sub>2</sub> T = 3360° K

Constituants.	Colonnes impaires.	Colonnes paires.	Colonnes bis.	1 <sup>bis</sup> .	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	9 <sup>bis</sup> .	10.	11.	12.
H <sub>2</sub> ....	-	-	-	122	122,30	121,51	121,61	120,45	120,52	124,62	125,23	123,71	123,80	125,02	125,25	125,22
» ...	(correction)	$\sigma$	$y_6$	-	583,5	(+0,10)	-	(+0,07)	315,79	(+0,61)	-	(+0,09)	-	585,1	(-0,03)	313,31
» ...	( $\xi_1$ )	$k$	$x_1$	-	-	-	-	-	8,98071 <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	9,08046 <sup>-1</sup>
» ...	( $\xi_1$ )	$\tau$	-	-	-	-	-	-	428,75	(-1,10)	-	-	-	-	-	430,13
H....	-	-	-	195	195,00	-	195,16	-	195,27	187,07	187,99	-	188,13	188,13	-	188,09
» ...	(correction)	$\frac{1}{2}[H]$	-	-	-	(+0,16)	-	(+0,11)	97,635	(+0,32)	-	(+0,14)	-	-	(-0,04)	94,045
» ...	-	$[H_2]_0$	-	-	-	-	-	-	218,155	-	-	-	-	-	-	219,265
» ...	-	$\frac{1}{2}[H_2]_0$	-	-	-	-	-	-	93,535	-	-	-	-	-	-	94,315
O <sub>2</sub> ....	-	-	-	3,00	3,00	-	3,00	2,42	2,42	3,22	3,24	2,48	2,48	2,48	-	2,48
» ...	(correction)	$\sigma$	$z_6$	-	-	-	14,47	-	27,46	(+0,02)	14,40	-	-	-	-	26,04
» ...	-	$k$	$z_8$	-	-	-	-	-	6,3911 <sup>0</sup>	-	-	-	-	-	-	6,7496 <sup>0</sup>
» ...	( $\xi_1$ )	$\tau$	-	-	-	-	-	-	784,26	(-0,80)	-	-	-	-	-	792,17
O....	-	-	-	25	25,00	-	25,02	-	25,04	23,44	23,55	-	23,57	23,57	-	23,56
» ...	(correction)	$\frac{1}{2}[O]$	-	-	-	(+0,02)	-	(+0,02)	12,52	(+0,11)	-	(+0,02)	-	-	(-0,01)	11,78
» ...	-	$[O_2]_0$	-	-	-	-	-	-	14,94	-	-	-	-	-	-	14,26
» ...	(2 $\xi_2$ )	$\frac{1}{2}[O_2]_0$	-	-	-	(-1,58)	-	(-1,16)	11,72	-	-	(-1,82)	-	-	(+0,46)	11,30
H <sub>2</sub> O..	-	-	-	42	41,70	43,28	43,31	44,47	44,50	-	44,72	46,24	46,28	45,06	44,60	44,59
» ..	(correction)	$\sigma$	-	-	-	(+0,03)	167,92	(+0,03)	-	(+0,23)	173,19	(+0,06)	-	-	(-0,01)	-
» ..	-	$k$	-	-	-	-	1,071 <sup>-1</sup>	-	-	-	1,0387 <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-
» ..	$\frac{[H_2O]+[H_2]}{[H_2O]+2[O_2]}$	-	-	-	-	$\frac{164,92}{49,31}$	3,344	-	-	$\frac{169,95}{51,20}$	3,320	-	-	-	-	-
OH...	-	-	-	45	45,00	43,42	43,45	-	43,47	-	43,69	-	43,72	43,72	44,18	44,17
» ...	(correction)	$\sigma$	-	-	209,00	(+0,03)	-	(+0,02)	-	(+0,22)	-	(+0,03)	-	213,80	(-0,01)	-
» ...	-	$k$	-	-	5,98 <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	5,84 <sup>-1</sup>	-	-
» ...	$\frac{[H_2O]+[HO]}{[H_2O]+2[H_2]}$	-	-	$\frac{86,70}{286,30}$	0,3028	-	-	-	-	-	-	-	$\frac{88,78}{295,10}$	0,3008	-	-
» ...	-	$y_1$	( $\xi_2$ )	(-0,30)	208,6	-	-	-	-	-	-	-	$\frac{295,10}{(-1,22)}$	206,5	-	-
CO...	-	-	-	544	543,70	-	544,13	-	544,45	-	547,13	-	547,55	546,33	-	546,21
» ...	(correction)	-	$[CO_2]+[CO]$	568	-	(+0,13)	-	(+0,32)	-	(+2,08)	-	(+0,32)	572,02	-	(-0,12)	-
» ...	-	-	$x_{11}$ ou $1-x_{11}$	42,7	-	-	-	-	-	-	-	-	44,9	-	-	-
» ...	(2 $\xi_2$ )	$y_8$	$y_{11}$ ou $1-y_{11}$	254,0	-	-	-	-	-	-	-	-	264,8	-	-	-
CO <sub>2</sub> ...	-	-	-	24	24,30	-	24,32	-	24,33	-	24,45	-	24,47	25,69	-	25,68
» ...	(correction)	$\sigma$	$[H_2]+[H_2O]$	164	-	(+0,02)	-	(+0,01)	-	(+0,12)	-	(+0,02)	170,08	-	(-0,01)	-
» ...	-	$k$	$\frac{P_1}{P_2}$ ou $\frac{P_2}{P_1}$	0,2887	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2973	-	-	-
» ...	$\frac{[CO_2]+[CO]}{[CO_2]+2[O_2]}$	-	-	$\frac{98}{66}$	1,485	-	-	-	-	-	-	-	$\frac{99,33}{70,75}$	1,403	-	-
» ...	-	$x_8$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Totaux.....				1000		999,21		999,42		995,10		9,24			0,23	

Calculs annexes

$$p = \begin{cases} \frac{[H_2]-[CO_2]}{[H_2O]+[CO_2]} & \text{si } [CO_2] < [H_2] \\ \frac{[CO]+[H_2]}{[CO_2]-[H_2]} & \text{si } [CO_2] > [H_2] \end{cases}$$

(sur BC) (sur AB)

$$(1^{bis}) \quad 42,7 \times 568 = 24,25; \quad \xi = 0,25$$

$$254,0 \times 164 = 41,65; \quad = 0,35 \quad (4)$$

$$\xi_3 \text{ (moy.)} = -0,30$$

$$(2) \quad 208,6 \times \frac{86,70}{416,5} = 43,42$$

$$(4) \quad \frac{1,071^{-1}}{7,40} \times 10^3 = 14,47 = z_6$$

$$(8) \quad 14,47 \frac{164,92}{935,53} = 2,42$$

$$(8) \quad \frac{1,0387^{-1}}{7,21} \times 10^3 = 14,40 = z_6$$

$$(8) \quad 14,40 \times \frac{169,95}{985,60} = 2,48$$

$$(9^{bis}) \quad 572,02 \times 44,9 = 25,68; \quad \xi = 1,21$$

$$170,08 \times 264,8 = 45,04; \quad \xi = 1,24$$

$$\xi_2 \text{ (moy.)} = 1,22$$

$$(10) \quad 209,5 \frac{88,78}{414,9} = 44,18$$

Points représentant les calculs partiels..... 21 22 23 24 25 26

VI.

Équilibres n<sup>os</sup>.... 6. 7. 8. 11. 1. 2.  
 log K<sub>a</sub>..... 2,255 1,097 0,067 0,906 1,454 1,244  
 K<sub>a</sub>..... 1,799<sup>-2</sup> 1,250<sup>-1</sup> - 8,05<sup>0</sup> 2,845<sup>-1</sup> 1,755<sup>-1</sup>

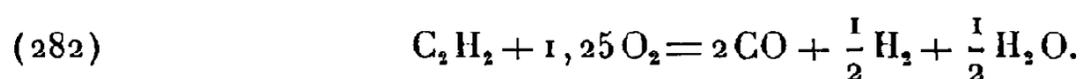
13.	14 (A).	15 (A).	16.	17.	17 <sup>bis</sup> .	18.	19.	20.	21.	21 <sup>bis</sup> .	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
124,95 (+0,00)	124,98	-	125,09	122,67 (+0,18)	122,82	123,82 577,4	124,31 (-0,06)	124,25 313,22	124,64 (+0,04)	124,68	124,24	124,08 (+0,01)	124,09 577,4	124,01 (+0,01)	124,02 312,30	124,20 (+0,03)	124,23
(+0,27)	-	(+0,11)	-	-	-	-	-	9,08307 <sup>-1</sup> 430,18	-	-	-	-	-	-	9,10983 <sup>-1</sup> 430,70	-	-
188,63 (+0,06)	188,67	-	188,83	-	189,06	189,06	-	188,97	188,19 (+0,06)	188,25	188,25	-	188,26	-	188,28	187,92 (+0,02)	187,97
-	-	(+0,16)	-	(+0,23)	-	-	(-0,09)	94,485	-	-	-	(+0,01)	-	(+0,02)	94,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	218,735	-	-	-	-	-	-	218,16	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	94,095	-	-	-	-	-	-	93,96	-	-
2,96 (-0,18)	2,96	3,83	3,83 15,20	2,62	2,62	2,62	-	2,61	2,52 (-0,01)	2,52	2,52	2,44	2,44	-	2,44	2,51 (-0,07)	2,51
-	-	-	-	-	-	-	(-0,01)	23,51	-	-	-	14,14	-	-	23,52	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	7,4649 <sup>0</sup> 806,90	(+0,09)	-	-	-	-	-	7,46173 <sup>0</sup> 806,85	-	-
22,60	22,60	20,86	20,88	-	20,91	20,91	-	20,90	21,08	21,08	21,08	-	21,08	-	21,08	20,94	20,94
-	-	(+0,02)	-	(+0,03)	-	-	(-0,01)	10,45	-	-	-	-	-	-	10,54	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	13,06	-	-	-	-	-	-	12,98	-	-
-	-	-	-	(-1,42)	-	-	(+0,98)	10,54	-	-	-	(-0,16)	-	(-0,16)	10,47	-	-
(+0,01)	44,60	-	44,64	47,06 (+0,06)	47,12	46,12	45,14 (-0,02)	45,12	-	45,14	45,58	45,74 (+0,02)	45,75	45,91	45,91	-	45,92 (+0,01)
-	-	(+0,04)	173,56 1,0365 <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	(+0,02)	-	172,34 1,04386 <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-
-	-	169,73 52,30	3,245	-	-	-	-	-	-	169,82 50,62	3,335	-	-	-	-	-	-
(+0,01)	44,18	-	44,22	-	44,27	44,27	45,25 (-0,02)	45,23	(+0,01)	45,24	45,24	-	45,25	45,09 (+0,01)	45,10	-	45,11 (+0,01)
-	-	(+0,04)	-	(+0,06)	-	214,21 5,835 <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	(+0,01)	215,09 5,811 <sup>-1</sup>	-	-	-	-
-	-	-	-	-	90,39 293,76 (-1,00)	0,3095	-	-	-	-	-	91,00 293,93	0,3096	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	211,6	-	-	-	(+0,01)	-	-	211,4	-	-	-	-
(+0,11)	546,32	-	546,80	-	547,46	546,46	-	546,19	(+0,16)	546,35	546,79	(+0,04)	546,83	-	546,87	-	547,01 (+0,14)
-	-	(+0,16)	-	(+0,66)	573,20	-	(-0,27)	-	(+0,16)	573,09	-	(+0,04)	-	(+0,04)	-	-	-
-	-	-	-	-	46,5	-	-	-	-	45,9	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	270,8	-	-	-	-	268,4	-	-	-	-	-	-	-
(+0,01)	25,69	-	25,71	-	25,74	26,74	-	26,73	(+0,01)	26,74	26,30	-	26,30	-	26,30	-	26,31 (+0,01)
-	-	(+0,02)	-	(+0,03)	169,94	-	(-0,01)	-	(+0,01)	169,82	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	0,2964	-	-	-	-	0,2963	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	97,08 72,86	1,332	-	-	-	97,04 71,88	1,362	-	-	-	-	-	-	-
9,79		9,13		8,79			0,49		9,70			9,92		9,92		9,75	

14 (A) $\frac{K_a}{a_1} = \frac{1,755^{-1}}{2,48^{-2}} = 70,781 = (8,413)^2$	(16) $\frac{1,0365^{-1}}{682} \times 10^3 = 15,20 = z_6$	(18) $211,6 \frac{90,39}{422,6} = 45,25$	(22) $14,14 \frac{169,82}{985,86} = 2,44$
15 (A) $a_1 = \sqrt{\frac{K_a}{a_2}} a_2 = 2,48 \times 8,413 = 20,86$	(16) $15,20 \frac{169,73}{984,8} = 2,62$	(21 <sup>bis</sup> ) $573,09 \times 45,9 = 26,30; \xi = 0,44$ $169,82 \times 268,4 = 45,88; \xi = 0,44$ $\xi_3 \text{ (moy.)} = +0,44$	(24) $211,4 \frac{91,00}{422,6} = 45,09$
[Formule (284)]: $22,60 - 20,86 = 1,740 = 0,87 O_2$ reporté sur O <sub>2</sub> : $2,96 + 0,87 = 3,83$	(17 <sup>bis</sup> ) $573,20 \times 46,5 = 26,65; \xi = 0,91$ $169,94 \times 270,8 = 46,02; \xi = 1,10$ $\xi_3 \text{ (moy.)} = -1,00$	(22) $\frac{1,0438^{-1}}{7,38} \times 10^3 = 14,14 = z_6$	Vérification: $\frac{H}{573,36} = \frac{O}{716,62} = \frac{C}{573,32}$ Rapports égaux à 1/15000 près environ

tableau; les coordonnées inscrites sont les seules données utilisées pour le calcul des concentrations.

Des valeurs approchées ont été utilisées comme points de départ. Elles remplissent la seule condition  $\frac{H}{2} = \frac{O}{3} = \frac{C}{1}$ . La colonne 2 donne les concentrations déduites de ces valeurs après réduction à l'unité. Ce calcul est en tout point semblable à celui du Tableau IV; l'application simple des formules relatives aux équilibres des types (2, -1) et (2, 1, -2) se poursuit pendant deux cycles entiers. On se rend compte, à l'inspection des totaux (à partir de la colonne 3 seulement), que l'état d'équilibre réel se rapproche beaucoup des nombres pris comme point de départ (1).

Dans le *Tableau VI*, le diagramme carré a été utilisé au calcul d'un équilibre dans le cas où la réaction théorique ne donnerait pas de gaz carbonique



Cet exemple, extrait des calculs relatifs à la température de combustion de mélanges d'acétylène et d'oxygène présente cette particularité que l'hydrogène étant en grand excès, la quantité d'oxygène moléculaire en liberté est faible. Cependant, en raison de la température élevée et de la faible concentration de cet oxygène, une fraction très importante se dissocie en atomes, et la quantité non dissociée représente  $\frac{1}{5}$  seulement de la quantité d'oxygène libéré. Les valeurs initiales des concentrations sont des évaluations déduites des calculs antérieurs; elles sont assez voisines des concentrations à l'équilibre: les approximations seront donc rapidement terminées, ainsi que le manifeste la brièveté du calcul. Les calculs sont disposés d'une manière très semblable à celle du Tableau IV. Comme les précédents, le Tableau VI présente des colonnes paires et impaires; les calculs des équilibres du premier ordre englobent une colonne paire et la colonne impaire suivante; les équilibres du deuxième ordre, une colonne paire et les deux colonnes impaires qui l'encadrent. Mais le tableau présente en plus des colonnes *bis*, sur lesquelles se trouve le calcul de l'équilibre du gaz à l'eau; une seule colonne suffit puisqu'il n'y a pas de réduction à l'unité des concentrations nouvelles, et la colonne précédente porte le calcul auxiliaire de  $\rho$ . De plus, cette colonne, contenant le

---

(1) Les points représentant les calculs partiels sont numérotés à partir de 11; ils sont groupés sur les carrés 2, 3 et 5 de la figure 42, page 102).

résultat de ce calcul partiel, porte également la donnée auxiliaire (*e*) relative à un équilibre du second ordre : c'est ce qui explique qu'elle porte un numéro impair <sup>(1)</sup> (1 bis, 9 bis, 17 bis, 21 bis). La concentration en oxygène ( $z_6$ ) des équilibres partiels (n° 6) a été calculée de la manière suivante : le point M représentant cet équilibre partiel a été situé sur le graphique triangulaire; la droite MC étant tracée, elle donne sur la graduation  $\eta$  la valeur du quotient  $\eta = \frac{y^2}{x^2}$ . On en a déduit alors

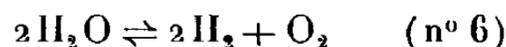
$$(283) \quad z = \frac{K'_a}{\eta} \quad \text{puisque } K'_a = \frac{y^2}{x^2} \cdot z.$$

(Ces valeurs de  $z$  sont indiquées aux calculs annexes : 4, 8, 16, 22.) Après le calcul des deux premiers cycles, l'équilibre est à peu près atteint; seule la dissociation  $O_2 \rightleftharpoons 2O$  est très lente, en raison de la faible valeur de  $[O_2]$ .

L'application de la formule simple <sup>(2)</sup>

$$(284) \quad [a_1] = \sqrt{\frac{K_a}{[a_2]}} \times [a_2],$$

donnant la concentration des atomes A en équilibre avec la molécule  $A_2$  présente seulement en *très faible proportion*, permet de fixer immédiatement la valeur convenable de la concentration de l'oxygène atomique présent [colonnes 14(A) et 15(A)] :  $[a_2]$  est la concentration de l'oxygène moléculaire donnée par le calcul de l'équilibre



(voir calculs annexes du Tableau VI, au bas de ce tableau).

L'oxygène atomique se trouve en excès : la différence est reportée sur l'oxygène moléculaire, pour être utilisée dans les calculs successifs. Après deux cycles entiers d'approximations, les valeurs calculées sont à peu près retrouvées; il aurait fallu plusieurs calculs alternés des équilibres (n°s 6 et 2) ( $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$  et  $O_2 \rightleftharpoons 2O$ ) pour atteindre ce résultat : les chiffres calculés 2,48 et 20,86 sont devenus 2,51 et 20,94. La colonne 15(A), portant les nombres calculés et les corrections, prépare le calcul de l'équilibre n° 6 qui

<sup>(1)</sup> Les points représentant les calculs partiels sont numérotés à partir de 21 et groupés dans les fragments 1 et 4 de la figure 42 pour le deuxième ordre, et dans la figure 43 pour le troisième ordre.

<sup>(2)</sup> Voir ci-après, p. 121, l'établissement de cette formule.

ramène de suite l'oxygène à une valeur convenable et qui occupe les colonnes 15, 16 et 17.

La vérification des nombres trouvés donne des rapports de nombres d'atomes différant entre eux de moins de  $\frac{1}{15000}$ .

**Remarques particulières à ces calculs.** — L'emploi du diagramme carré donne lieu à quelques observations particulières.

1° *Tracé des isocrases.* — En raison de la grande dimension de notre graphique, une attention toute spéciale doit être accordée au tracé des isocrases. Elles ne peuvent évidem-

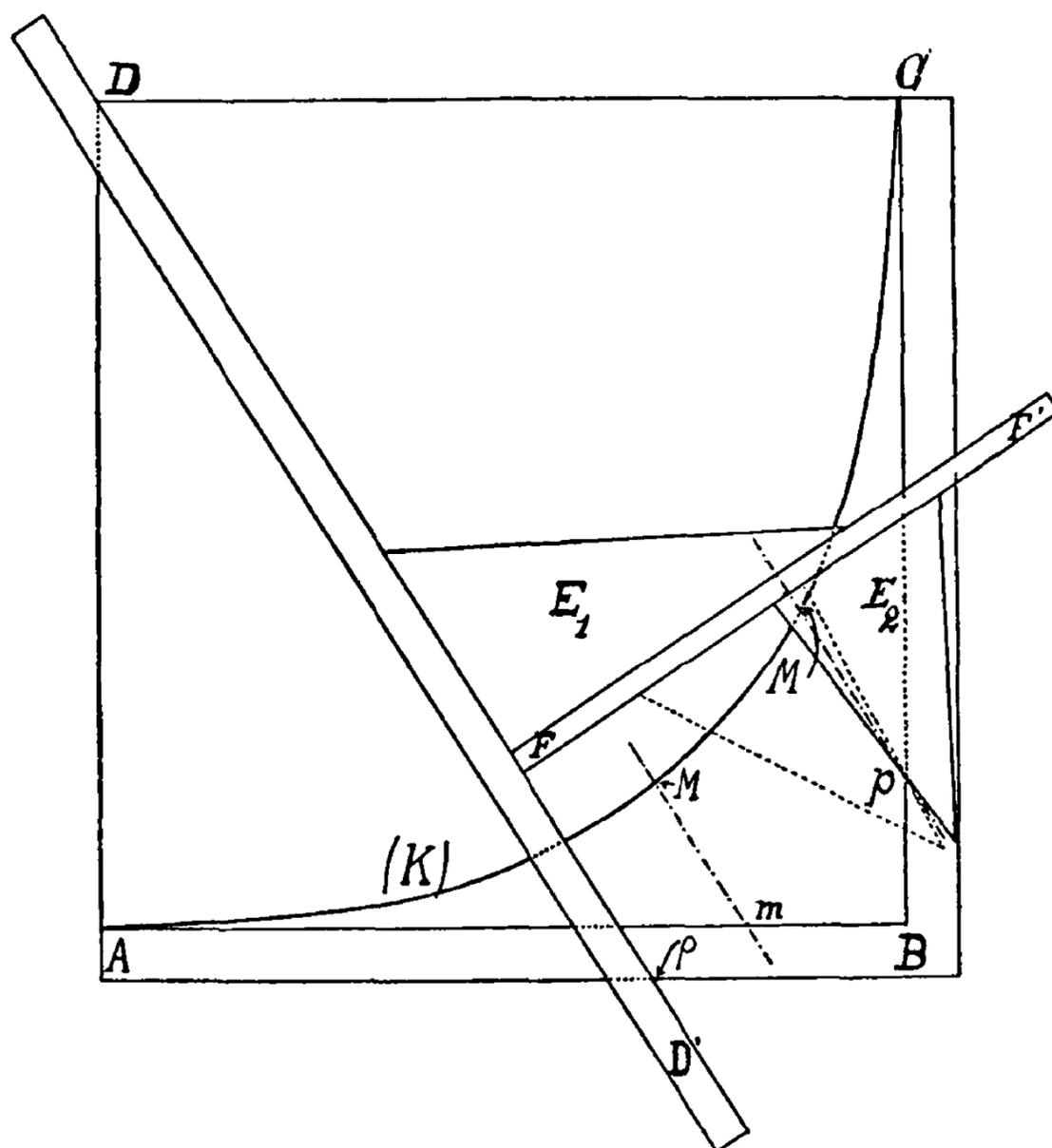


Fig. 44.

ment pas être tracées d'avance sur le papier puisqu'elles forment une double infinité; on doit donc tracer dans chaque calcul partiel celles dont on aura besoin. La meilleure méthode que nous ayons trouvée pour mener l'isocrase permettant le calcul d'un équilibre donné est de réaliser successivement deux perpendiculaires à la direction de l'isocrase : cette direction est définie par le sommet D et un point situé sur une parallèle aux côtés AB ou BC (voir *fig. 38*, p. 51). Elle est matérialisée par une règle plate bien rectifiée, qui s'appuie sur une aiguille très fine située en D et qui passe par le point convenable

( $\rho$ ) de la parallèle à AB ou BC; une équerre exacte  $E_1$  donne la direction perpendiculaire : une deuxième règle plate appliquée sur le côté de l'angle droit supporte une deuxième équerre  $E_2$  qu'on fait passer par le point  $\frac{[C']}{[A']}$  ou  $\frac{[B']}{[D']}$  des côtés AB ou BC. En retournant cette seconde équerre, on peut éliminer les erreurs dues à l'inexactitude de son angle droit : il suffit de prendre la droite équidistante des deux droites tracées : c'est l'isocrase cherchée (*fig. 44*).

2° *Fautes de calcul.* — Le calcul de l'équilibre du gaz à l'eau comporte une vérification immédiate. Deux des quatre coordonnées du point d'intersection de l'isocrase et de la courbe sont mesurées en tenant compte au besoin de l'hygrométrie du papier; ce sont  $(1-x)$  et  $y$  ou  $(1-y)$  : on calcule donc les nouvelles concentrations; les deux valeurs de  $\xi_3$  qui s'en déduisent doivent être peu différentes. Si ces valeurs diffèrent de plus d'un millième, il y a tout lieu de penser qu'une erreur s'est glissée dans le calcul; l'erreur la plus fréquente vient du tracé inexact de l'isocrase : les règles DD' ou FF' peuvent avoir glissé, ou le point  $m$  ou  $p$  de AB ou de BC est mal reporté. Il convient donc de s'assurer d'abord du tracé exact de cette droite, ainsi que la lecture correcte des coordonnées du point d'intersection avec la courbe K, avant de recommencer le calcul des rapports qui définissent la direction de l'isocrase et la position des points  $m$  ou  $p$ .

3° *Retour sur le calcul des équilibres du premier ordre.* — Le calcul de l'équilibre du troisième ordre (274) est toujours rigoureux puisqu'il est indépendant de la pression. Les critiques énoncées précédemment au sujet des équilibres des deux premiers ordres restent entières; notre réponse demeure également. Cependant ces critiques nous permettent de modifier et de simplifier certains points de détail. En raison de la complexité plus grande de ces calculs, nous avons employé pour le calcul des dissociations du premier ordre une formule applicable dans les cas où le constituant qui se dissocie se trouve en très faible quantité. Dans ces conditions, ce corps est presque entièrement dissocié et le calcul habituel de sa concentration à l'équilibre devient extrêmement laborieux.

Soit  $K_a$  la constante de cet équilibre à la température T, sous la pression supportée par le système entier. Nous connaissons uniquement la fraction non dissociée  $a_q$  du corps  $A_q$  (1) qui prend part à l'équilibre



(1) Nous conservons encore ici la convention qui nous a permis de supprimer les crochets symbolisant les concentrations relatives, pour simplifier l'écriture des formules.

La formule (260) exprime  $\tau$  en fonction de la concentration initiale ici inconnue, du corps  $A_q$ ,

$$(260) \quad \frac{K_a}{(a_{q_0})^n} = \frac{r^r}{p^r} \frac{\tau^r}{(1-\tau)^r} \quad (n = r - p).$$

La concentration  $a_q$ , seule connue ici, est

$$(286) \quad a_q = (1 - \tau) a_{q_0};$$

on aura donc le coefficient de dissociation cherché, par l'équation

$$(287) \quad \frac{K_a}{(a_q)^n} = \frac{r^r}{p^r} \frac{\tau^r}{(1-\tau)^r}.$$

La concentration du corps  $A_s$  est alors

$$(288) \quad a_s = \frac{r}{p} \tau a_{q_0} = \frac{r}{p} \frac{\tau}{1-\tau} a_q;$$

l'égalité précédente (287) donne

$$(289) \quad \frac{r}{p} \cdot \frac{\tau}{1-\tau} = \sqrt[r]{\frac{K_a}{(a_q)^n}},$$

d'où, en reportant cette valeur de  $\frac{r}{p} \cdot \frac{\tau}{1-\tau}$  dans (288),

$$(290) \quad a_s = \sqrt[r]{\frac{K_a}{(a_q)^n}} \cdot a_q = \sqrt[r]{K_a \cdot (a_q)^p}.$$

L'application de cette formule aux équilibres du premier ordre du type (2, -1) que nous calculons donne, en remettant les crochets,

$$(291) \quad [a_3] = \sqrt{\frac{K_a}{[a_2]}} \cdot [a_2] = \sqrt{K_a \cdot [a_2]}.$$

La condition indispensable pour pouvoir appliquer cette formule est que la concentration  $[a_2]$  du corps  $A$  sous la forme moléculaire  $A_2$  soit faible : ainsi ce sera le cas de l'oxygène dans des mélanges combustibles contenant l'oxygène en proportion légèrement supérieure à celle qui donne la combustion en  $CO + H_2$ . On peut alors donner à l'oxygène atomique la composition calculée (291), soit en faisant venir l'oxygène qui manque, de l'eau, de l'oxyde ou du gaz carbonique, si la quantité d'oxygène atomique est insuffisante, soit au contraire en reportant l'excès d'oxygène atomique sur l'hydrogène, l'oxyde de carbone, ou le transformant en oxygène moléculaire. L'effet de cette trans-

formation imposée au système changera les concentrations : deux cycles entiers d'approximations <sup>(1)</sup> seront nécessaires pour en effacer les traces et ramener la variable chimique des approximations suivantes à une très petite valeur, pourvu toutefois que  $[a_1] = [O]$ , donc aussi  $[a_2] = [O_2]$  soient suffisamment petits.

Ces deux cycles de calcul modifieront légèrement  $[O_2]$  et  $[O]$ , mais l'ordre de grandeur de  $[O]$ , calculé précédemment, sera conservé.

4° *Cycles d'approximations.* — Les calculs sont conduits différemment selon les quantités d'oxygène introduites. Si l'on utilise uniquement le diagramme du second ordre (2, 1, -2), on peut classer les trois équilibres en deux groupes qui l'un et l'autre ne touchent qu'une fois aux concentrations de l'hydrogène et de l'oxygène moléculaires : le premier groupe se compose de la première dissociation de l'eau (équil. n° 6); le second groupe, de la deuxième dissociation de l'eau (équil. n° 7), et de celle du gaz carbonique (équil. n° 8); un cycle pourra donc être formé de ces deux groupes, accompagnés des deux équilibres du premier ordre (équilibres n°s 1 et 2). Pour rendre plus précis le calcul des équilibres du premier ordre du type (2, -1), nous avons construit une table donnant  $\tau$  en fonction de  $K$ , pour les cotes rondes de  $K$  comprises entre  $1,00 \cdot 10^{-4}$  et  $5,0 \cdot 10^2$ , cotes rondes croissant par dixièmes entre 2 et 10, par demi-dixièmes entre 1 et 2. On peut ainsi avoir  $\tau$  avec une grande précision.

Par contre, lorsqu'on utilise le diagramme carré en même temps que le diagramme triangulaire, l'ordre des calculs s'impose moins; nous avons fréquemment intercalé le calcul de l'équilibre du gaz à l'eau entre celui des deux dissociations de l'eau et calculé simultanément les deux équilibres du premier ordre.

Notons la nécessité de calculer l'équilibre du gaz à l'eau par une formule qui ne soit pas indépendante de celles des dissociations du gaz carbonique et de l'eau, afin de pouvoir utiliser indifféremment l'une ou l'autre des deux méthodes de calcul, et d'obtenir des résultats cohérents; à cette nécessité se rattache l'interdépendance des trois formules d'équilibre n°s 6, 8 et 11 (30, 38 et 44),

---

(1) Il faut en effet décrire deux cycles entiers d'approximations pour que les modifications imposées aient atteint tous les constituants et que ces constituants modifiés aient de nouveau réagi. Si la variation imposée est faible, deux cycles suffiront pour calculer un état très voisin de l'équilibre réel; mais, pour des variations imposées plus considérables, il pourrait être nécessaire de décrire un plus grand nombre de cycles d'approximations.

(pages 77-79) dont les constantes  $I_k$  sont liées par une relation linéaire simple, et que nous avons signalée en son lieu.

Ici encore, les calculs seront grandement simplifiés par l'emploi de valeurs approchées des concentrations des constituants, les calculs se bornant à corriger ces valeurs approchées, en donnant de petites variations à la variable chimique dans les calculs successifs des divers équilibres. Dans ces conditions-là, nous avons pu calculer une température de combustion en 5 ou 6 heures de travail, alors que le calcul à partir de la composition des produits de combustion ramenés à la température ordinaire aurait nécessité un temps double ou triple.

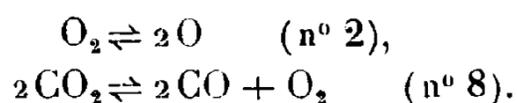
### 3. — COMBUSTION DE MÉLANGES D'OXYGÈNE ET DE CARBONE.

Notre étude des combustibles serait incomplète si nous négligions le carbone.

La combustion formulée



ne donne naissance qu'aux quatre corps  $O_2$ ,  $O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et les équilibres chimiques se réduisent à deux,



Les calculs d'équilibre sont très simples, et nous ne les développerons pas. Il nous est utile cependant d'anticiper quelque peu sur les résultats pour montrer la nécessité d'étudier plus à fond cet exemple. Sous la pression atmosphérique, nous constatons que la température maxima (3468°K) est atteinte quand le produit de la combustion est l'oxyde de carbone seul; l'oxygène en excès par rapport à l'oxyde de carbone se dissocie d'abord et la fraction combinée à l'oxyde de carbone ne représente qu'une petite partie de la quantité totale introduite. Si nous augmentons la pression, les dissociations s'en trouvent diminuées et la température peut s'élever au-dessus de la température atteinte par la formation de l'oxyde de carbone seul. La température maxima atteinte dans cette combustion dépend donc de la pression. Nous allons calculer de quelle manière.

Soient  $C_1, C_2, C_3, C_4$  les chaleurs spécifiques moyennes entre  $t_0$  et  $T$  des composants,  $O_2, O, CO, CO_2$ , et  $x, y, z, t$  leurs concentrations relatives; soient encore  $K_1$  et  $K_2$  les valeurs des fonctions  $K_p$  à la température  $T$  relatives aux deux équilibres (n<sup>os</sup> 2 et 8);  $P$  la pression totale supportée par

l'ensemble du système, et  $q_2, q_3, q_4$  les quantités de chaleur dégagées dans la formation d'une molécule-gramme des trois derniers constituants (pour l'oxygène atomique cette masse est de  $16^g$ ). Les quatre concentrations relatives sont déterminées, à la température  $T$ , et sous la pression  $P$  par les équations

$$(293) \quad \begin{cases} x + y + z + t = 1, \\ y = x \sqrt{\frac{K_1}{P \cdot x}} & \text{[d'après l'équation (291)],} \\ \frac{z^2 x}{t^2} = \frac{K_2}{P} & \left\{ \begin{array}{l} \text{d'après la remarque faite ci-dessus} \\ \text{(31<sup>e</sup> Cahier, p. 217).} \end{array} \right. \end{cases}$$

La grandeur directement accessible à l'expérience est la quantité d'oxygène qui resterait libre après avoir uniquement transformé tout le carbone en oxyde de carbone; nous l'appellerons *excès d'oxygène*,  $[O_2]_e$ , et sa grandeur est

$$(294) \quad [O_2]_e = x + \frac{1}{2}(y + t).$$

La température  $T_c$  de combustion est alors déterminée par l'équation

$$(295) \quad T_c - 291 = \frac{q_2 y + q_3 z + q_4 t}{C_1 x + C_2 y + C_3 z + C_4 t}.$$

L'ensemble des équations (293) et (295) jointes aux formules donnant  $K_1$  et  $K_2$  en fonction de  $T$  permettrait de calculer  $T_c$  en fonction de  $[O_2]_e$ . Nous nous bornerons à montrer comment varie la température  $T_c$  au voisinage de la température de  $3468^\circ K$ . quand on fait croître lentement l'excès d'oxygène; en d'autres termes, nous calculerons

$$\frac{dT_c}{d[O_2]_e} \quad \text{pour } [O_2]_e \text{ infiniment petit, soit } \left( \frac{dT_c}{d[O_2]_e} \right)_0.$$

Le système des trois équations (293) se résout facilement, en prenant pour variable auxiliaire  $\theta = \sqrt{x}$ . On trouve en effet

$$(296) \quad \begin{cases} x = \theta^2, \\ y = \zeta_1 \theta, \\ z = \zeta_2 \frac{1 - \zeta_1 \theta - \theta^2}{\zeta_2 + \theta}, \\ t = \theta \frac{1 - \zeta_1 \theta - \theta^2}{\zeta_2 + \theta}, \end{cases}$$

après avoir posé, pour simplifier,

$$(297) \quad \frac{K_1}{P} = (\zeta_1)^2, \quad \frac{K_2}{P} = (\zeta_2)^2.$$

La grandeur  $\left(\frac{dT_c}{d[O_2]_e}\right)_0$  est donc accessible au calcul, par l'intermédiaire de  $\theta$  :

$$(298) \quad \frac{dT_c}{d[O_2]_e} = \frac{dT_c}{d\theta} \frac{d\theta}{d[O_2]_e}.$$

La valeur trouvée est finalement

$$(299) \quad \left(\frac{dT_c}{d[O_2]_e}\right)_0 = \frac{\zeta_1 \zeta_2 (C_3 q_2 - C_2 q_3) + C_3 q_4 - C_4 q_3}{2 C_3^2 (1 + \zeta_1 \zeta_2)},$$

$$(300) \quad = \frac{\sqrt{K_1 K_2} (C_3 q_2 - C_2 q_3) + P (C_3 q_4 - C_4 q_3)}{2 C_3^2 (P + \sqrt{K_1 K_2})}.$$

Nous ne pouvons observer de maximum de température autre que  $3468^\circ$  tant que cette dérivée ne devient pas positive, son numérateur s'annule pour la valeur  $P_1$  de la pression donnée par la formule

$$(301) \quad P_1 = \sqrt{K_1 K_2} \frac{C_2 q_3 - C_3 q_2}{C_3 q_4 - C_4 q_3},$$

dans laquelle les constantes  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $K_1$  et  $K_2$  devront être calculées pour la température  $T \simeq 3468^\circ$ . La valeur de  $P_1$  qui s'en déduit est  $P_1 = 1^{\text{atm}}, 204$  environ (<sup>1</sup>).

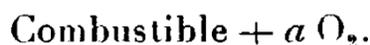
Si nous réalisons la combustion du carbone dans une atmosphère d'oxygène pur sous une pression supérieure à  $1^{\text{atm}}, 204$ , nous pourrions obtenir des températures supérieures à  $3468^\circ$ . Mais le calcul du maximum de température atteint sous la pression  $P$  en fonction de la pression et de ce que nous appelons l'excès d'oxygène  $[O_2]_e$  est extrêmement complexe : il faut en effet adjoindre au système des équations (295), (294) et (293) [ces dernières étant équivalentes aux équations (296)] les formules d'équilibre 6 et 38 (p. 74 et 78), les formules donnant les chaleurs spécifiques  $C$  en fonction de la température, ainsi que l'équation  $\frac{dT_c}{d[O_2]_e} = 0$ , pour les valeurs non nulles de  $[O_2]_e$ . Ce problème s'éloigne trop de notre sujet pour que nous en abordions l'étude.

---

(<sup>1</sup>) Nous avons indiqué ci-dessus (note p. 64) que les valeurs de la température caractéristique  $\Theta$  de l'oxygène avaient été choisies trop élevées. Il s'ensuit que  $K_1$  est trop élevé, et que la valeur donnée pour  $P_1$  est approchée par excès.

## C. — RÉSULTATS.

Nos calculs nous permettent d'expliquer maintenant le phénomène de la combustion : nous avons en effet étudié la composition des produits de la combustion de carbone ou de carbures d'hydrogène et d'oxygène, ce dernier en proportions croissantes suivant la réaction schématique :



Pour l'hydrogène nous avons aussi étudié les mélanges de richesse croissante en hydrogène.

Les données thermochimiques nécessaires à nos calculs sont résumées dans le tableau suivant donnant les chaleurs de formation, à partir des molécules des éléments (B. 18), des différents corps apparaissant dans le cours de notre étude (en grandes calories par molécule-gramme) :

TABLEAU VII.

(Carbures à partir du carbone graphite).

H — 50,35	H <sub>2</sub> O vap. + 57,716	CH <sub>4</sub> = 18,11 [ <i>c</i> = 18,11]
O — 58,70	CO + 26,65 (C. graph.)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> $\left\{ \begin{array}{l} -2,71(a) \\ -20,9(b) \end{array} \right. c^{(1)} = \left\{ \begin{array}{l} -1,355(a) \\ -10,45(b) \end{array} \right.$
OH — 6,5	CO <sub>2</sub> + 94,273 (C. graph.)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2 - 54,79 [c = -27,395] \\ \text{C}_6\text{H}_6 \text{ vap. } 20,3 [c = -3,385] \end{array} \right.$

**Représentation graphique des résultats.** — Nous avons représenté par des courbes les principaux chiffres que nous ont donnés nos calculs, en adoptant un mode de représentation uniforme pour tous les corps étudiés. Nos graphiques se composent de trois parties superposées, représentant successivement les variations de la température, de la composition des corps existant dans la flamme, et la répartition de la chaleur dégagée ou absorbée par la formation ou la décomposition des différents corps en présence.

Nous avons porté uniformément en abscisses le nombre de molécules d'oxygène mélangées à la même quantité de corps combustible; la disposition des courbes est telle que, si l'on trace une abscisse quelconque, le graphique donne immédiatement les renseignements relatifs au mélange représenté par cette abscisse : la lecture de la température atteinte par la combustion est très facile; la composition des produits obtenus est représentée par les segments que découpent sur l'abscisse tracée les différentes courbes du tableau du milieu,

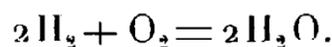
(<sup>1</sup>) Le signe *c* = ... indique la quantité de chaleur dégagée par l'entrée en combinaison d'un *atome-gramme* de carbone.

la nature des composants étant inscrite dans l'intervalle séparant ces courbes; enfin l'origine et l'utilisation de la chaleur produite est indiquée de la même manière, par la longueur des intervalles entre les courbes successives du graphique inférieur. La courbe (A) représente la chaleur qui serait dégagée par les réactions chimiques si celles-ci étaient complètes (côté  $Q^+$ ); la distance entre la courbe A et la courbe immédiatement inférieure montre donc la quantité de chaleur qui ne se dégage pas uniquement par suite de l'existence des dissociations, la chaleur réellement absorbée par ces dissociations étant portée de l'autre côté de la ligne zéro, du côté chaleur absorbée ( $Q^-$ ). La chaleur utilisée pour élever la température du gaz (E) est naturellement ce qui reste de la chaleur dégagée après défalcation de la chaleur absorbée par les dissociations. La chaleur de décomposition des carbures est portée, selon son signe, en chaleur absorbée ou dégagée.

**Hydrogène.** — Nous avons calculé les températures de combustion du mélange de  $2eH_2 + O_2$  pour des valeurs de  $e$  comprises entre  $e=3$ ,  $e=0,500$  ( $\varepsilon = \frac{1}{e} = 2,00$ ). Le Tableau VIII *in fine* résume les résultats obtenus représentés graphiquement par les courbes (*fig. 45*).

Dans ces courbes, nous avons porté en abscisses le nombre  $a$  de molécules d'oxygène utilisées pour brûler une molécule d'hydrogène : cette grandeur est la moitié de l'inverse de la quantité  $e$  utilisée dans nos calculs, inverse que nous avons appelé  $\varepsilon$  :  $a = \frac{\varepsilon}{2} = \frac{1}{2e}$ .

La température maxima est atteinte pour le mélange donnant la réaction théorique complète



Les courbes représentant l'utilisation de la chaleur produite se rapportent au volume de mélange dont la combinaison *supposée sans dissociation* produirait une molécule-gramme d'eau; les dissociations deviennent d'autant plus importantes que la température s'élève, et la quantité de chaleur totale dégagée par la formation de l'eau présente un minimum pour le mélange  $2H_2 + O_2$ .

En raison du rôle dyssymétrique joué par l'hydrogène et l'oxygène dans cette représentation graphique, nous avons également représenté (*fig. 46*) les résultats de nos calculs en portant en abscisses, d'un côté ou de l'autre du milieu du graphique, soit le rapport  $\frac{2[O_2]}{[H_2]} = \varepsilon$  pour les mélanges riches en hydrogène, soit le rapport inverse  $\frac{[H_2]}{2[O_2]} = e$  pour les mélanges riches en

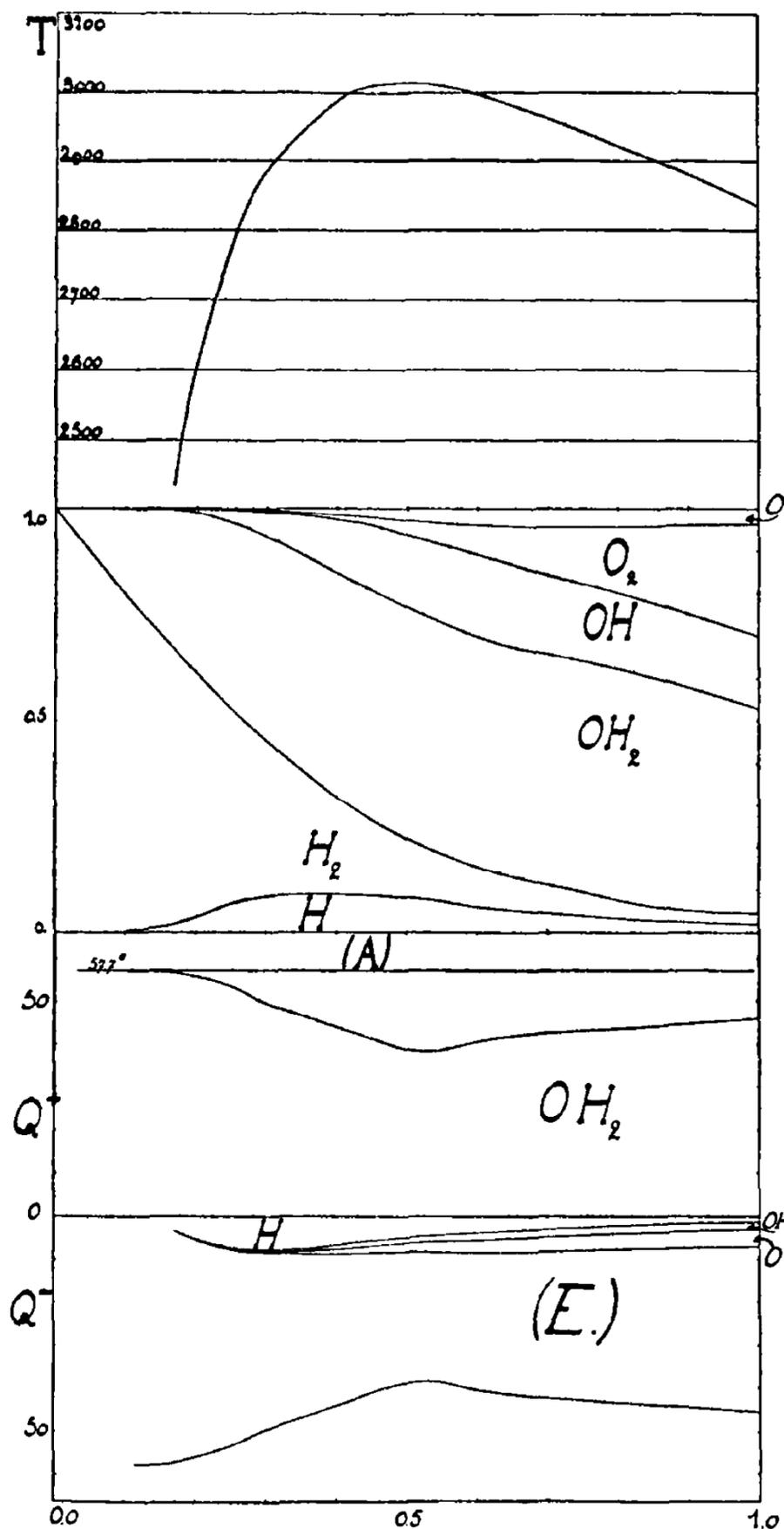


Fig. 45.

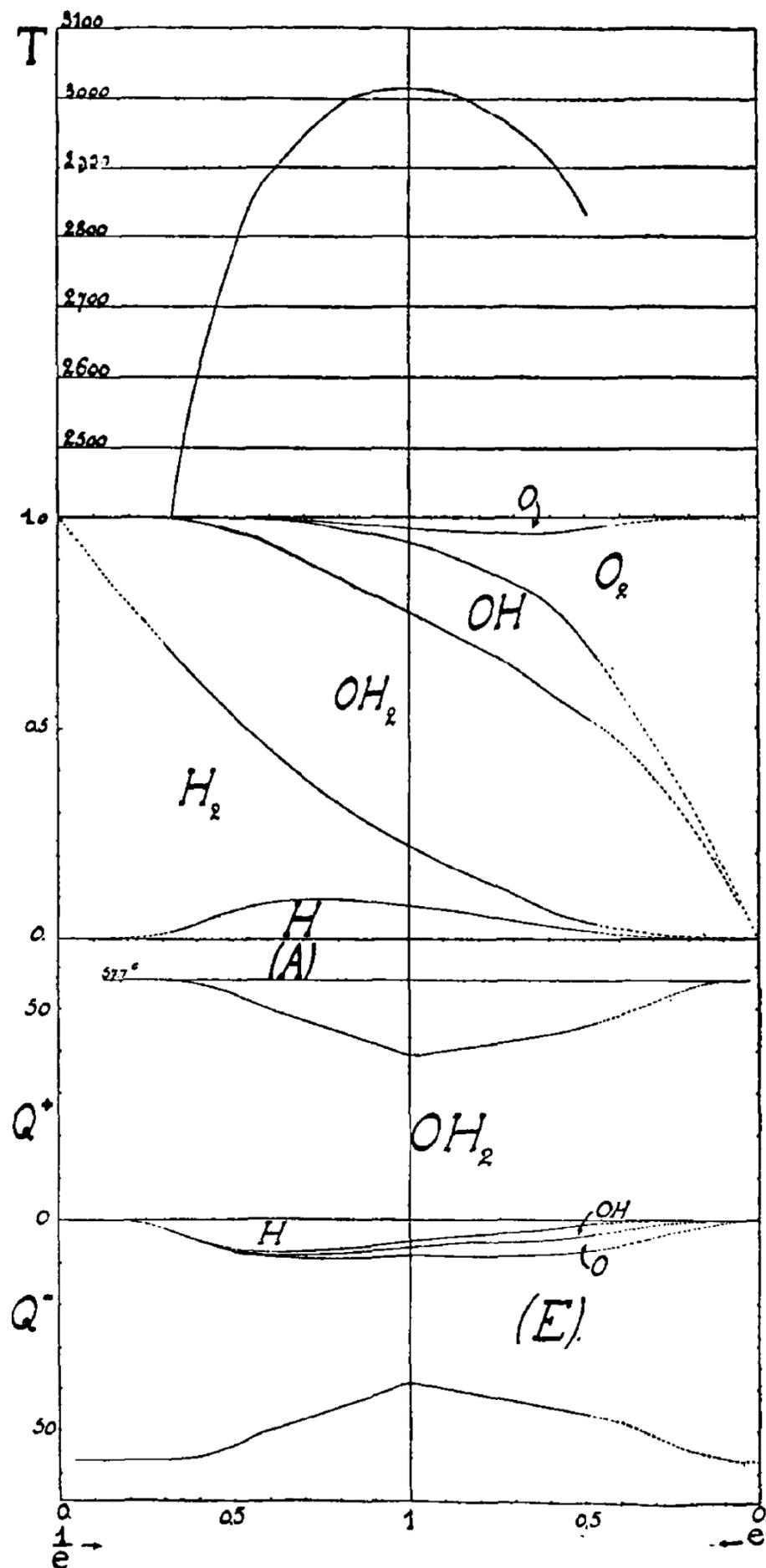


Fig. 46.

Fig. 45 et 46. — Graphiques théoriques de la combustion du mélange  $H_2 + O_2$  sous la pression atmosphérique.

Nous avons porté *en abscisses* :

A gauche,  $\alpha$ , la combustion ayant lieu suivant les proportions  $H_2 + \alpha O_2$ .

A droite,  $e$  ou  $\frac{1}{e}$ , la combustion ayant été formulée  $O_2 + 2e H_2$  (la variable  $e$  est celle qui définit les mélanges dans le diagramme triangulaire).

Nous avons porté *en ordonnées* :

En haut, les températures maxima atteintes, dans l'échelle absolue (la température initiale des corps étant  $18^\circ \text{ cent.} = 291^\circ \text{ abs.}$ ).

Au milieu, la composition des corps présents en équilibre à la température  $T$  lue sur la même abscisse  $\alpha$  ou  $e$ ; la longueur du segment de l'abscisse compris entre deux courbes successives représentant la concentration relative du corps indiqué dans l'intervalle de ces courbes.

En bas, l'origine et l'utilisation de la chaleur fournie, en supposant que la combinaison complète ait donné 1 molécule-gramme d'eau (courbe A). Graduation en grandes calories.

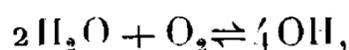
$Q^+$  chaleur dégagée par l'eau *réellement* formée.

$Q^-$  chaleur utilisée par l'échauffement des gaz (E) et les dissociations, suivant la nature des corps formés.

Les quantités de chaleurs sont comme les concentrations proportionnelles aux intervalles séparant les courbes successives.

(Les pointillés de la figure 46 correspondent à des états *extrapolés*, et non pas calculés.)

oxygène. Cette représentation montre que l'influence retardatrice de l'hydrogène sur les dissociations est beaucoup plus grande que celle de l'oxygène; cette influence tient d'abord à la forme même de l'équation chimique, qui se traduit par la différence des exposants des concentrations de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'écriture de la constante  $K_p = \frac{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$ , elle tient en outre à l'existence de la réaction supplémentaire



qui n'a pas d'analogue pour l'hydrogène.

Ce mode de représentation nous rend plus sensible l'existence de deux maxima de dissociation séparés par un minimum secondaire correspondant à peu près à la combustion théorique; le plus fort des deux maxima s'explique par la dissociation de l'hydrogène en excès,  $(2,8\text{H}_2 + \text{O}_2)$ , l'autre, moins accusé, par la dissociation de l'oxygène,  $(2\text{H}_2 + 1,2\text{O}_2)$ .

*Influence de la pression.* — Nos calculs sont basés sur l'hypothèse d'une combustion réalisée sous la pression atmosphérique. Si la pression totale du mélange gazeux était plus élevée, la température atteinte serait également plus élevée. Le mélange qui donne la température maxima demeurant le mélange théorique  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , tout au moins quand la pression s'élève, on peut se demander si la température développée par la combustion de ce mélange croîtrait sans limite si l'on en élevait indéfiniment la pression. Une pression infinie réduirait à zéro les dissociations et la chaleur dégagée par la formation d'une molécule d'eau ( $57^{\text{cal}},716$ ) serait employée uniquement à échauffer cette eau : la température atteinte serait de l'ordre de  $5100^\circ$  absolus en admettant que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau soit indépendante de la pression, et suive la même loi qu'aux températures moins élevées.

**Carbures d'hydrogène.** — Nous avons étudié la combustion de quatre carbures : le méthane, l'éthylène, l'acétylène et le benzène. Le choix des trois premiers nous a été imposé par la considération du rapport des nombres d'atomes de carbone et d'hydrogène combinés dans les carbures. Dans les séries forménique, éthylénique, acétylénique, ce rapport présente une valeur particulière : quand on considère les termes successifs d'une même série, ce rapport part de  $\frac{1}{4}$  pour tendre vers  $\frac{1}{2}$  dans la série forménique, demeure égal à  $\frac{1}{2}$  dans la série éthylénique, et diminue de 1 jusqu'à  $\frac{1}{2}$  dans la série acétylénique.

Les carbures types de chaque série présentent donc les valeurs les plus extrêmes du rapport  $\frac{C}{H}$  qu'il soit possible de rencontrer parmi des carbures gazeux.

Nous avons étudié le benzène en le comparant à l'acétylène : de toutes les différences qui les distinguent, la chaleur de formation inégale de ces deux corps est la seule qui puisse influencer sur la température de combustion (en dehors bien entendu de leur inégale résistance à l'oxydation qui intéresse les phénomènes de précombustion et d'inflammation).

Dans le même but, nous avons également calculé la température de combustion de l'éthylène, en admettant pour la chaleur de formation de ce carbure deux nombres très différents,  $-2^{\text{Cal}},71$  (donné par Thomsen), et  $-20^{\text{Cal}},9$  (d'après Mixter).

*Méthane.* — La combustion de ce carbure à chaleur de formation positive élevée donne une température inférieure à celle que produit la combustion de l'hydrogène pur. Le Tableau IX et la courbe (*fig. 47*) donnent l'allure du phénomène. On constate que la température de combustion la plus élevée est produite par un mélange un peu plus riche en carbure que celui qui donnerait la combustion complète ( $\text{CH}_4 + 1,75\text{O}_2$ ); mais en raison de la grande abondance de l'hydrogène, la température se maintient pratiquement invariable quand on augmente la quantité d'oxygène jusqu'à la combustion complète (<sup>1</sup>). Il est d'ailleurs à prévoir qu'un plus grand excès d'oxygène abaisserait très peu la température atteinte. Les dissociations sont relativement peu importantes et celle de l'hydrogène est prépondérante.

*Éthylène.* — Nous n'avons pas représenté graphiquement nos résultats; nous avons figuré seulement les courbes de température sur la figure récapitulative (*fig. 52*), en vue de montrer l'influence de la chaleur de formation sur la grandeur et la position du maximum de la température de combustion. Nous donnons seulement les Tableaux numériques (X) et (XI), où sont consignés nos résultats.

*Acétylène.* — En raison de la grande chaleur de formation de l'acétylène, l'étude théorique de sa combustion se révèle très instructive. Nous distinguons

---

(<sup>1</sup>) Ces conclusions sont en désaccord avec celles de M. Ribaud (B.3*b*, p. 23), qui admet indifféremment pour tous les carbures que la température de combustion maxima correspond, comme pour l'acétylène, à la formation des produits CO et H<sub>2</sub>; la chaleur de formation des carbures joue un rôle très important dans leur combustion (cf. *infra*, p. 137).

immédiatement (voir *fig. 49*) deux phénomènes différents, suivant que la combustion se fait avec ou sans dépôt de carbone. En présence d'oxygène en quantité insuffisante, les produits de la combustion sont : l'hydrogène, l'oxyde de carbone, et du carbone non brûlé. La température atteinte par la simple formation des deux produits CO et H<sub>2</sub> ( $C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2CO + H_2$ ) est déjà très élevée; la seule réaction qui la limite est la dissociation de l'hydrogène. Si l'oxygène se trouve en quantité plus grande, la température continue de s'élever, et d'autres dissociations vont apparaître, celles de l'eau et du gaz carbonique, et celle de l'oxygène lui-même. La température maxima se trouve atteinte quand le mélange combustible présente la composition  $C_2H_2 + 1,5O_2$ , donnant théoriquement  $2CO + H_2O$ . L'afflux d'une quantité plus grande encore d'oxygène, qui diminuerait les dissociations facilitées par la température très élevée ne peut contre-balancer l'augmentation de la chaleur spécifique des corps produits. D'ailleurs, cette diminution des dissociations de l'eau et du gaz carbonique est bien faible; la quantité d'eau formée croît lentement (voir Tableau XII), celle de gaz carbonique plus vite, mais la quantité d'oxygène dissocié augmente, ainsi que celle d'oxyde endothermique; la température s'abaisse de 80° quand la proportion d'oxygène s'accroît au point de transformer le mélange  $2CO + H_2O$  en  $2CO_2 + H_2O$  qui représenterait les produits de la combustion complète.

L'examen des courbes de répartition de la chaleur produite et absorbée montre la grande place prise par la chaleur dégagée dans la décomposition du carbure, et par la chaleur absorbée dans les diverses dissociations (formation de H, O, OH). La chaleur utilisée pour échauffer les gaz est 1,6 fois la chaleur de décomposition du carbure ( $54^{Cal},8$ ) pour le mélange correspondant à la température maxima et atteint à peine 2,1 fois cette quantité pour le mélange donnant la combustion théorique complète. Par contre, l'existence des dissociations empêche le dégagement de respectivement 0,8 et 2,5 fois cette quantité pour les deux mélanges considérés, et ces dissociations en absorbent elles-mêmes respectivement 0,8 et 0,9.

*Benzène* (1). — L'exemple très voisin du benzène (Tableau XIII) montre

---

(1) Nous avons été obligés de supposer que la température initiale du mélange vapeur de benzène-oxygène était 315° absolus = 42°C. A cette température, la tension de vapeur du benzène est juste suffisante pour pouvoir réaliser le mélange  $C_6H_6 + 3O_2$ . L'élévation de la température de combustion correspondant à cette élévation de la température initiale est de l'ordre de quelques degrés seulement, donc négligeable.

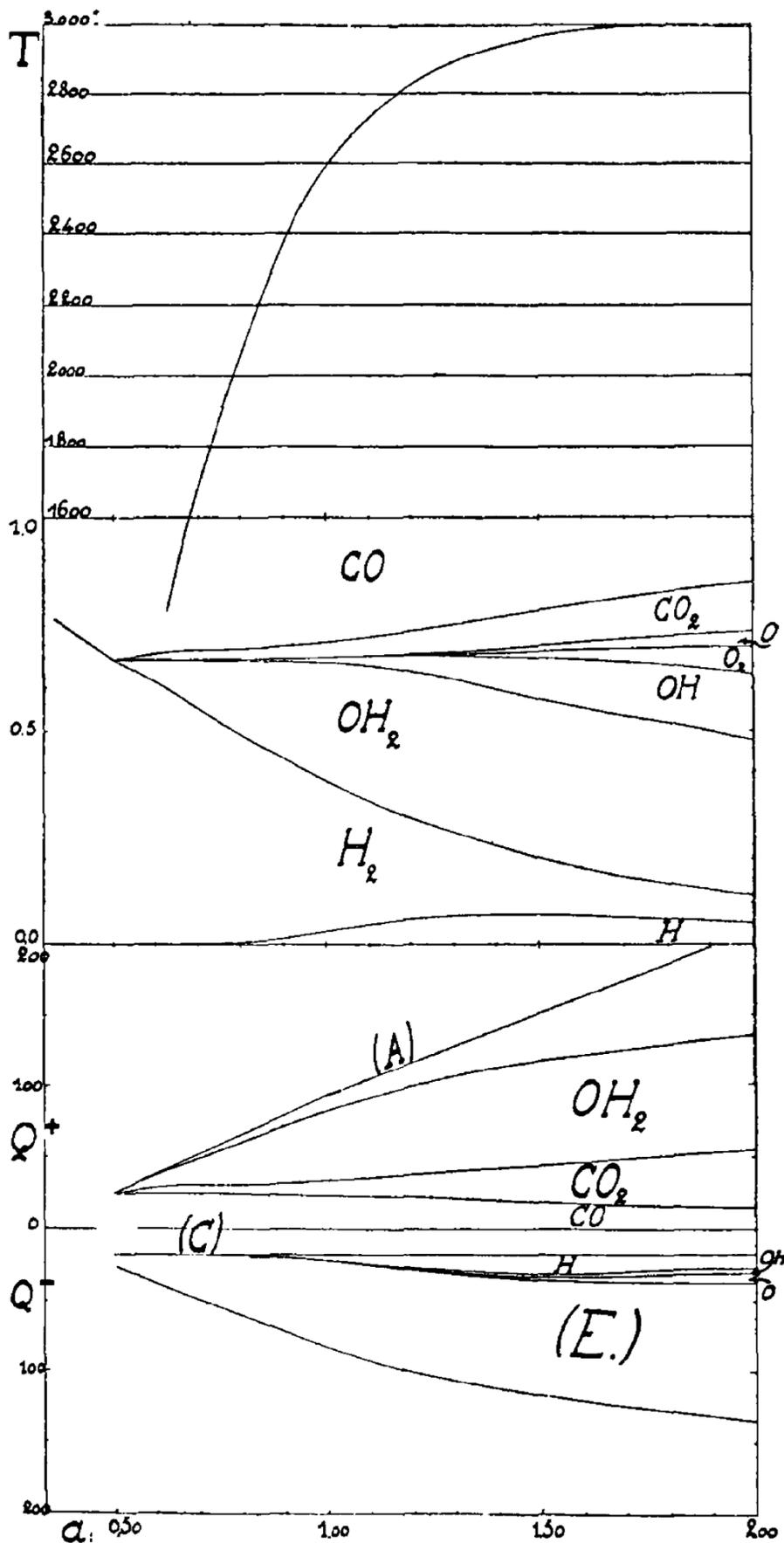


Fig. 47.

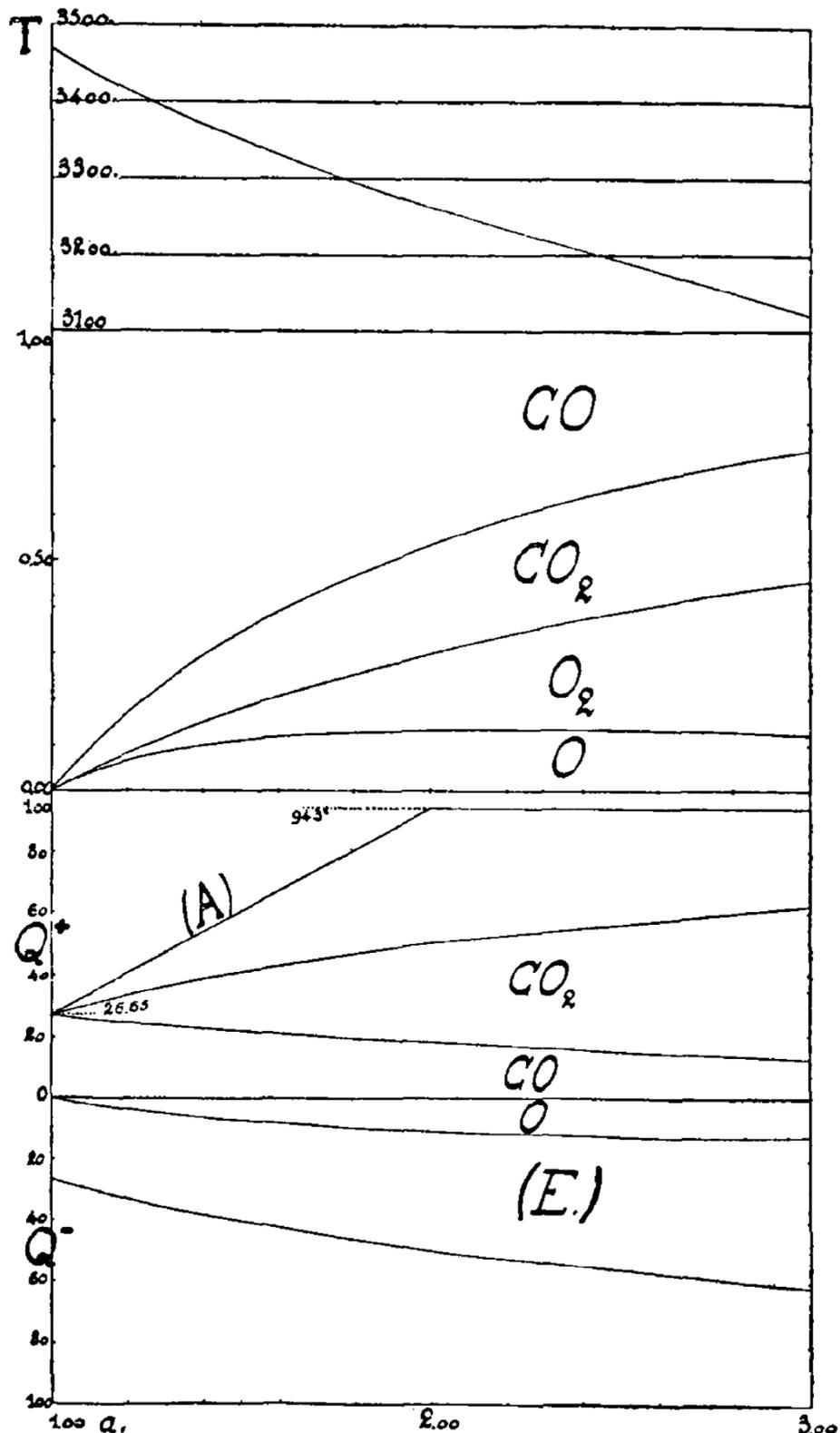


Fig. 48.

Fig. 47. — Graphique théorique de la combustion du méthane dans l'oxygène sous la pression atmosphérique, selon la réaction :  $\text{CH}_4 + a \text{O}_2$  (T. initiale  $291^\circ \text{K}$ .)

Fig. 48. — Graphique théorique de la combustion du carbone pur dans l'oxygène sous la pression atmosphérique, selon la réaction :  $2\text{C} + a \text{O}_2$  (T. initiale  $291^\circ \text{K}$ .)

Nous avons représenté :

En abscisses, le coefficient  $a$  fixant la proportion d'oxygène utilisé.

En ordonnées, en haut : les températures maxima atteintes, mesurées dans l'échelle absolue. Au milieu, la composition des corps présents en équilibre à la température  $T$ , lue sur l'abscisse  $a$ . La longueur du segment de l'abscisse comprise entre deux courbes nécessaires représentant la concentration relative du corps indiqué dans l'ensemble de ces deux courbes. En bas, l'origine et l'utilisation de la chaleur fournie en supposant que la combustion complète ait porté sur la quantité représentée par l'équation de combustion (courbe A). La graduation est en grandes calories.

$Q^+$  chaleur dégagée par la combustion.

$Q^-$  chaleur utilisée par l'échauffement des gaz (E) et les dissociations, suivant la nature des corps formés; la chaleur de décomposition des carbures est portée selon son signe (courbe C), les quantités de chaleur sont, comme les concentrations, proportionnelles à l'intervalle séparant deux courbes successives.

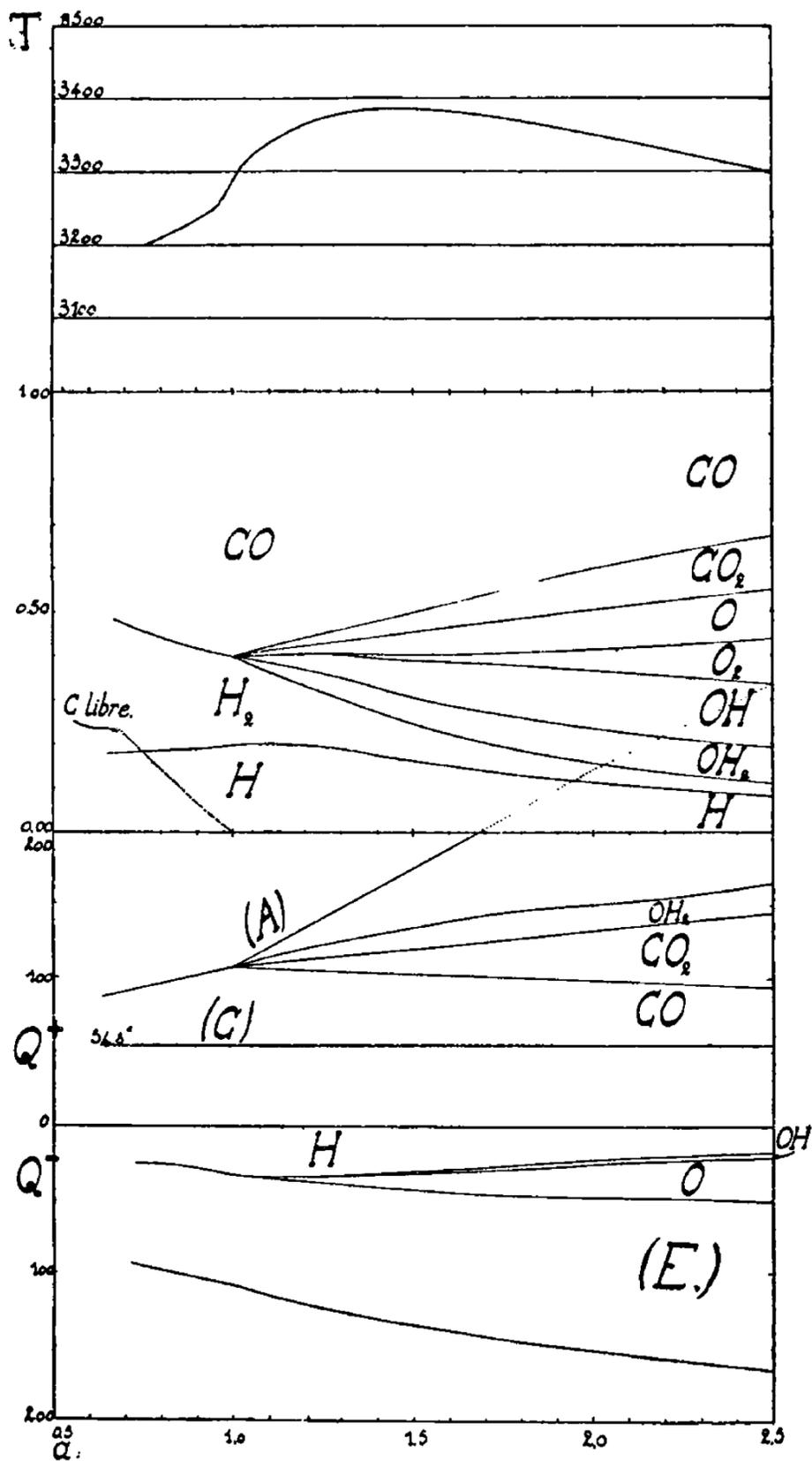


Fig. 49.

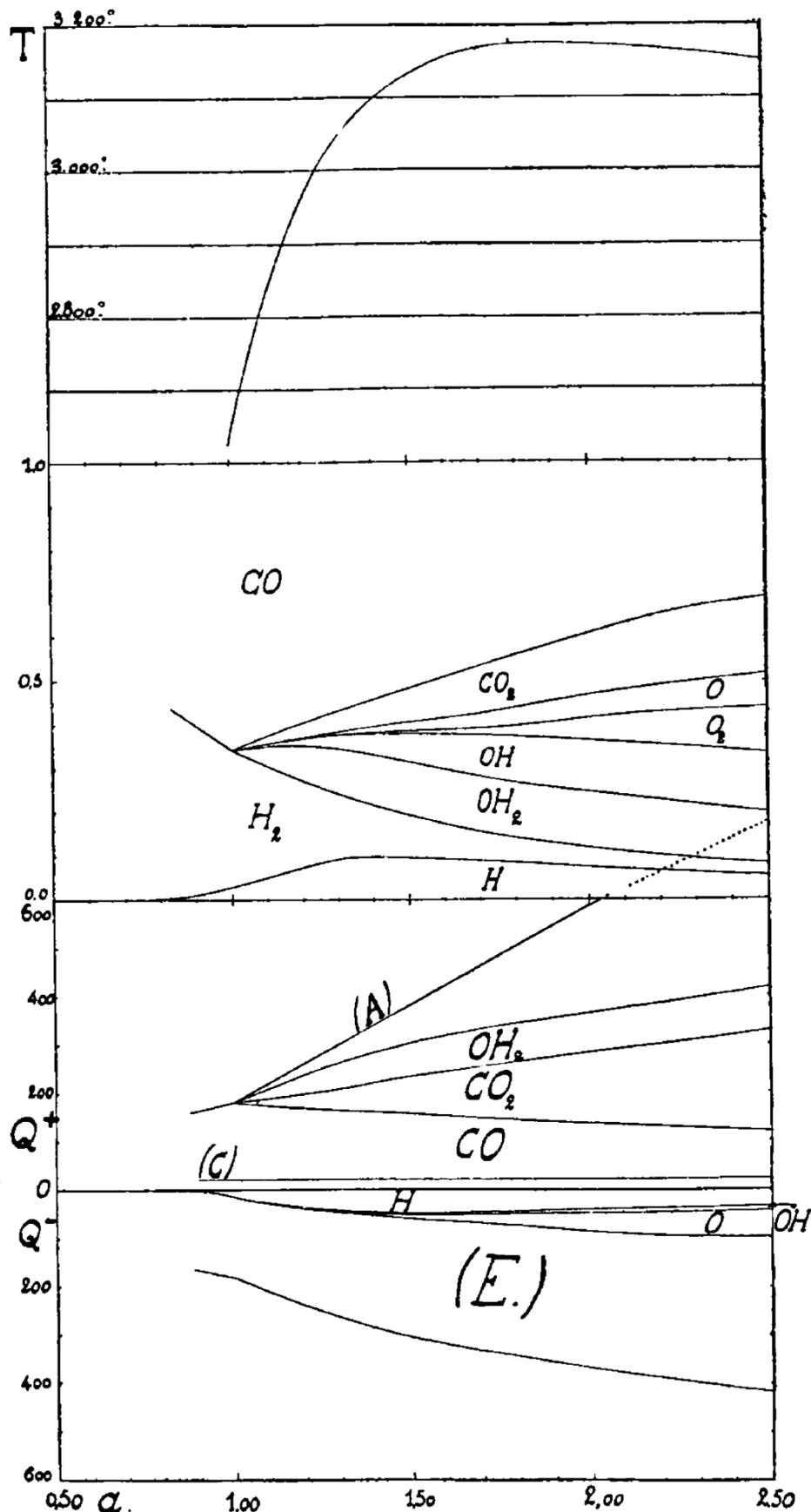


Fig. 50.

Fig. 49. — Graphique théorique de la combustion de l'acétylène dans l'oxygène sous la pression atmosphérique, selon la réaction :  $C_2H_2 + aO_2$  (T. initiale  $291^\circ K.$ ).

Fig. 50. — Graphique théorique de la combustion du benzène dans l'oxygène sous la pression atmosphérique, selon la réaction :  $C_6H_6 + 3aO_2$  (T. initiale  $315^\circ K.$ ).

Nous avons représenté :

En abscisses, le coefficient  $a$  fixant la proportion d'oxygène utilisé.

En ordonnées, en haut : les températures maxima atteintes, mesurées dans l'échelle absolue. Au milieu, la composition des corps présents en équilibre à la température  $T$ , lue sur l'abscisse  $a$ . La longueur du segment de l'abscisse comprise entre deux courbes successives représentant la concentration relative du corps indiqué dans l'intervalle de ces deux courbes. En bas, l'origine et l'utilisation de la chaleur fournie en supposant que la combustion *complète* ait porté sur la quantité représentée par l'équation de combustion (courbe A). La graduation est en grandes calories.

$Q^+$  chaleur dégagée par la combustion.

$Q^-$  chaleur utilisée par l'échauffement des gaz (E) et les dissociations, suivant la nature des corps formés. La chaleur de décomposition des carbures est portée selon son signe (courbe C), les quantités de chaleur sont, comme les concentrations, proportionnelles à l'intervalle séparant deux courbes successives.

l'influence de la chaleur de formation du carbure sur la température de combustion. Le mode de représentation graphique a été choisi pour permettre une comparaison facile avec l'acétylène; nous avons porté en abscisse la même graduation, étant entendu qu'une combustion représentée dans un cas par  $C_2H_2 + aO_2$  sera formulée  $C_6H_6 + 3aO_2$  dans l'autre. Deux faits apparaissent immédiatement dans cette comparaison : l'abaissement de la température atteinte et la diminution des dissociations qui en est corrélative. D'autre part, la composition du mélange donnant la température maxima diffère notablement de ce que nous avons trouvé pour l'acétylène; le mélange donnant la température de combustion maxima pour ce dernier corps est  $C_2H_2 + \frac{3}{2}O_2$ , le mélange de benzène et d'oxygène ayant la même composition globale, c'est-à-dire  $C_6H_6 + \frac{9}{2}O_2$   $\left[ (C_2H_2)_3 + 3\frac{3}{2}O_2 \right]$ , donne une température de combustion de  $45^\circ$  inférieure à celle que donne le mélange  $C_6H_6 + 6O_2$ ; la température de combustion de ce dernier mélange est la température maxima de combustion du benzène, qui est inférieure de  $210^\circ$  à celle de l'acétylène (voir *fig. 50*).

*Carbone.* — Dans le calcul de la température de combustion du carbone dans l'oxygène, nous avons quelque peu anticipé sur les résultats; ceux-ci sont consignés dans le Tableau XIV, représenté par le graphique (*fig. 48*). Le fait inattendu que nous avons alors signalé, c'est la décroissance de la température obtenue quand la proportion d'oxygène offerte au carbone s'élève. Le graphique et les chiffres montrent que l'oxygène commence à se dissocier avant de réagir sur l'oxyde de carbone. Nous avons indiqué l'influence d'une augmentation de la pression sur la température maxima que peut développer cette combustion; la température ne peut s'élever au-dessus de  $3468^\circ$ , produites par la combustion  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  que si la pression de l'oxygène est supérieure à une certaine valeur  $P_1 = 1^{atm},2$  environ. La courbe des maxima de température (courbe  $\Gamma$ ), en fonction de la pression et de la quantité d'oxygène, présente la forme ci-après (*fig. 51*); le point le plus élevé (M) de la courbe correspondrait à une pression infinie; aucune dissociation n'étant possible, les gaz qui se formeraient étant constitués de gaz carbonique pur, la chaleur dégagée serait employée uniquement à échauffer le gaz carbonique produit; la température atteinte serait d'environ  $6600^\circ$  absolus.

Une nouvelle cause s'ajoute à l'existence des dissociations pour s'opposer à l'élévation de la température de combustion du carbone, c'est que la chaleur

spécifique du mélange  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  provenant de la dissociation du gaz carbonique est notablement inférieure à la chaleur spécifique du gaz non dissocié,

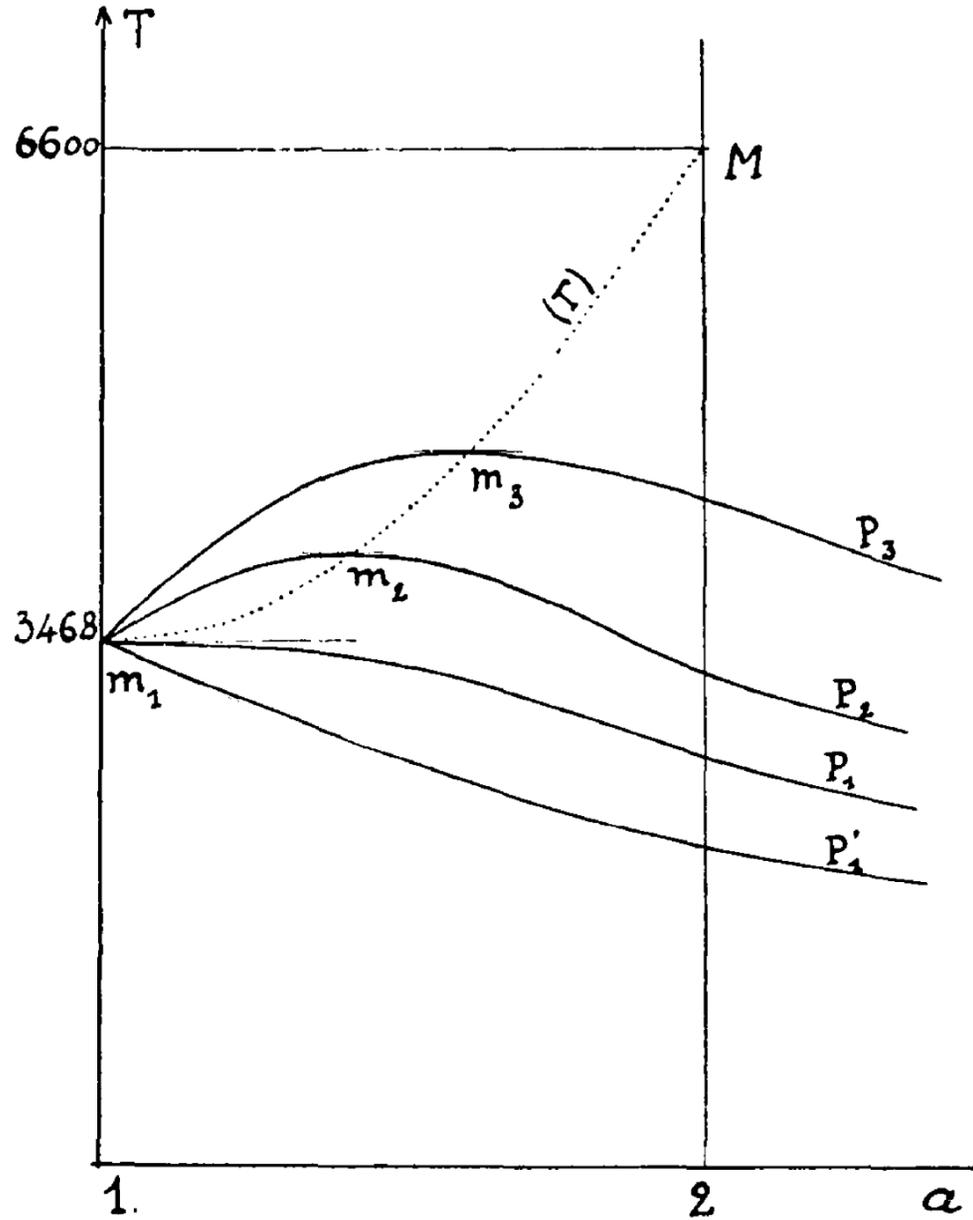


Fig. 51.

ainsi que le montre le tableau suivant; la différence des chaleurs spécifiques s'accroît quand la température s'élève (1) :

T. abs.....	2000°.	2500°.	3000°.	3500°.	4000°.	4500°.
$\bar{C}_{\text{CO}_2}$ .....	12,882	13,232	13,478	13,664	13,807	13,913
$\bar{C}_{\text{CO}+\frac{1}{2}\text{O}_2}$ .....	11,980	12,215	12,384	12,512	12,614	12,694
Différence $\bar{C}_{\text{CO}_2} - \bar{C}_{\text{CO}+\frac{1}{2}\text{O}_2}$ ....	0,902	1,017	1,094	1,152	1,193	1,219

Un recul de la dissociation du gaz carbonique dégageant de la chaleur et tendant à élever la température de combustion trouve donc un frein dans l'augmentation de chaleur spécifique des corps produits.

(1) La différence des chaleurs spécifiques de l'eau et du mélange  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  croît aussi quand la température s'élève, mais, aux basses températures, la chaleur spécifique du mélange gazeux est supérieure à celle de l'eau. La différence  $\bar{C}_{\text{H}_2\text{O}} - \bar{C}_{\text{H}_2+\frac{1}{2}\text{O}_2}$  est égale à : -1,245; -0,995; -0,805; -0,650; -0,529; -0,431 pour les mêmes valeurs de la température que ci-dessus.

**Comparaison des résultats calculés pour ces différents combustibles.** — Nous avons récapitulé les résultats relatifs aux différents combustibles étudiés, en traçant la courbe des températures obtenues en fonction de la composition théorique des produits de la combustion (*fig. 52*). En raison des différences de composition chimique des corps brûlés et des différentes quantités d'oxygène nécessaires pour réaliser la similitude des produits de combustion théorique, cette représentation déforme inégalement les courbes tracées antérieurement; elle déforme même inégalement les diverses régions d'une même courbe. Nous l'avons cependant utilisée pour montrer l'influence des différents facteurs étudiés, parce qu'elle permet la comparaison des températures produites par la combustion de corps amenés à des états comparables.

1° *Chaleur de formation des carbures.* — Son influence sur la grandeur de la température maxima de combustion est trop évidente pour que nous nous y arrêtions. La composition du mélange donnant cette température maxima dépend aussi de cette même chaleur de formation. Les deux exemples, acétylène-benzène et éthylène, montrent que le maximum de température correspond à un mélange d'autant moins oxygéné que la quantité de chaleur dégagée dans la décomposition du carbure est plus grande (<sup>1</sup>).

2° *Composition chimique du carbure.* — La température maxima de combustion du carbone étant supérieure à celle de l'hydrogène, nous pouvons prévoir que la température maxima de combustion des carbures sera d'autant plus élevée que leur teneur en carbone sera plus grande; dans nos exemples, on peut difficilement apercevoir cette influence qui se superpose à celle de la chaleur de formation des carbures; cependant, les courbes du benzène et de l'éthylène (I), (*fig. 52*) pour lesquelles la différence des chaleurs de formation s'oppose à cette influence sont bien dans la position voulue, la température maxima de combustion du benzène étant supérieure à celle de l'éthylène. Pour les mêmes raisons la composition du mélange à température maxima sera d'autant plus voisine de celle que produirait la combustion théorique  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  que la teneur en carbone du carbure sera plus élevée.

---

(<sup>1</sup>) B. Lewis et ses collaborateurs attribuent à l'air secondaire la tâche de parfaire la combustion, pour que la température maxima du mélange des gaz à température élevée corresponde à la combustion complète (B.4, b). La présence d'azote ne modifie en rien nos conclusions (cf. *infra*, p. 139).

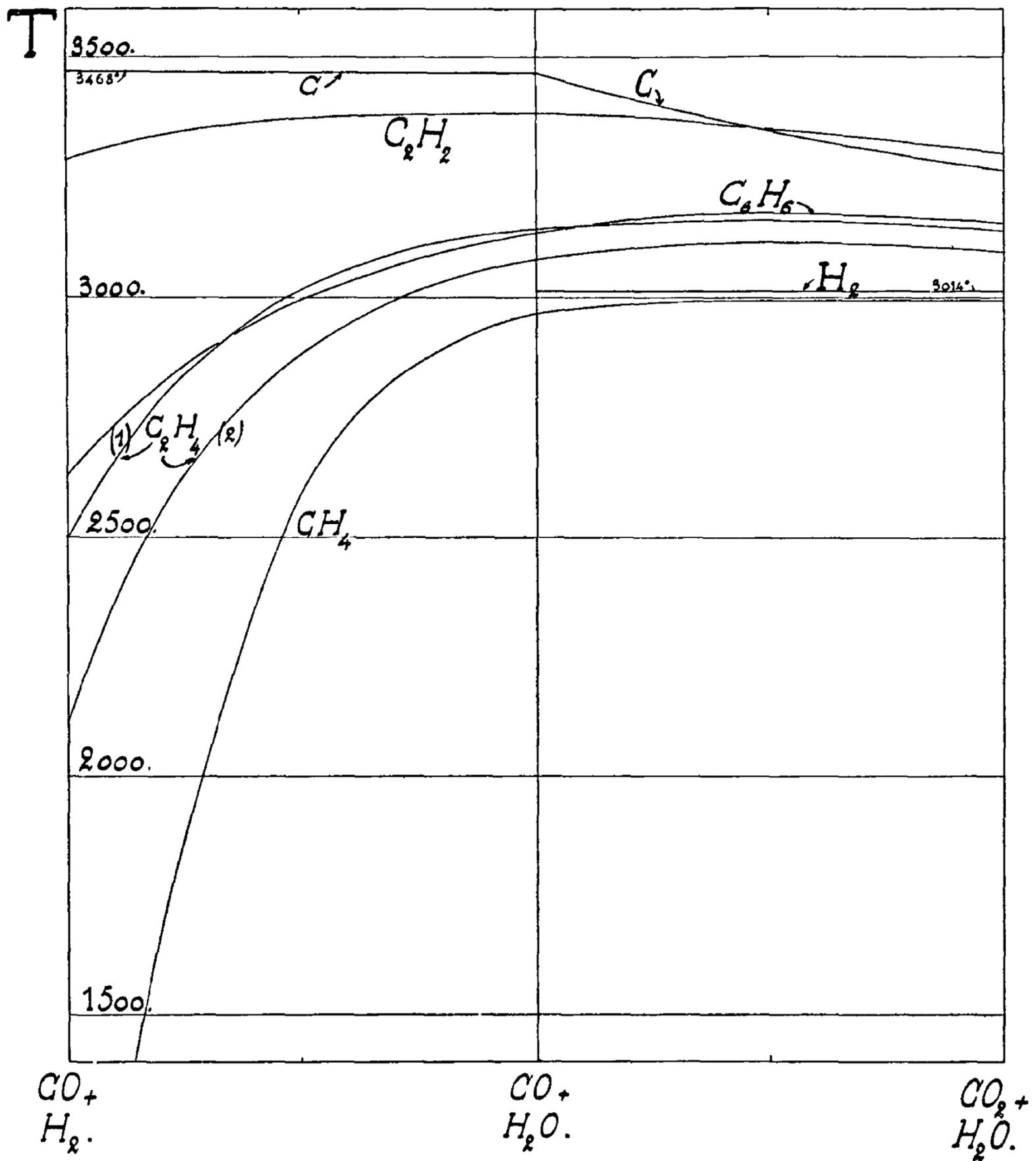


Fig. 52. — Températures de combustion comparées de différents combustibles, en fonction de la composition théorique des produits de la combustion de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène [deux courbes, suivant la valeur admise pour sa chaleur de formation :  $-20\text{Cal},9$  (1) et  $-2\text{Cal},71$  (2)], de l'acétylène, du benzène et du carbone.

3° *Pression.* — Nous avons indiqué l'influence d'une augmentation de pression sur la température maxima atteinte dans la combustion du carbone. Si nous brûlons un carbure, l'influence d'une augmentation de pression se fera sentir de la même manière : la température maxima s'élèvera et le mélange donnant cette température maxima sera d'autant plus riche en oxygène, donc plus près du mélange donnant la combustion théorique complète ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), que la pression sera plus élevée. Une diminution de la pression sous laquelle se ferait la combustion produirait l'effet contraire.

Le remplacement de l'oxygène par l'air équivaldrait à une diminution pure et simple de la pression, si l'on ne devait faire entrer en ligne de compte la quantité de chaleur utilisée à échauffer l'azote inerte. Cet emploi de la chaleur produite abaisse considérablement la température de combustion, en rendant plus faibles les dissociations : l'effet de la diminution de la pression de l'oxygène qui déplace le maximum de température vers les mélanges moins riches en oxygène (donnant la combustion en  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) se trouve contrarié par la présence du gaz inerte. Quelle est, de ces deux influences contraires, celle dont l'effet sera le plus grand ? Nous inclinons à penser que c'est celle de la présence du gaz inerte ; mais, en admettant même que nous ayons raison, la température maxima sera toujours atteinte pour un mélange ne donnant pas la combustion théorique complète.

S'il y a combustion réelle, avec flamme et non oxydation catalytique à une température où les dissociations sont négligeables, l'existence des dissociations qui s'oppose à la simultanéité de la combustion complète et du maximum de température ne peut être supprimée que par une augmentation infinie de la pression et non par une dilution croissante de l'oxygène qui arrêterait la combustion.

Nous avons indiqué au sujet du carbone et de l'hydrogène l'influence d'une augmentation indéfinie de la pression sur la température qu'il est possible d'atteindre par la combustion de ces deux corps. L'emploi de carbures d'hydrogène donnerait, dans les mêmes conditions de pression, des températures intermédiaires entre les deux maxima, 6600 et 5100°K. L'utilisation de composés fortement endothermiques permet d'élever encore les maxima possibles. La production de températures plus élevées encore, par le seul emploi de réactions chimiques, est donc théoriquement impossible ; elle nécessite l'intervention d'autres sources d'énergie et c'est à l'énergie électrique qu'on s'adresse de préférence pour les obtenir.

*Remarque.* — Nous avons indiqué au sujet de la combustion du carbone (p. 126) l'influence du remplacement de la valeur expérimentale ancienne de la température caractéristique de l'oxygène par la valeur théorique qui s'accorde mieux avec les déterminations récentes de la chaleur spécifique de ce gaz [*cf.* également note <sup>(2)</sup>, page 64]. D'une façon générale tous les équilibres où intervient l'oxygène sont donnés avec des valeurs trop petites de la constante  $K_p$ , sauf celui de la dissociation de l'oxygène moléculaire pour lequel la valeur donnée pour  $K_p$  est trop élevée. Il en résulte que les dissociations réelles, sauf cette dernière, sont plus marquées que celles que nous avons calculées. De plus, le remplacement de l'ancienne valeur de  $\Theta$  par la nouvelle augmente *légèrement* la chaleur spécifique de l'oxygène moléculaire. Les températures de combustion calculées sont donc obtenues par excès, du moins quand la quantité d'oxygène offerte au gaz combustible n'est pas considérable; quand cette quantité d'oxygène s'accroît, l'effet de l'augmentation de la chaleur spécifique de l'oxygène entre en jeu, mais, en raison de la faible concentration de cet oxygène, l'abaissement de la température calculée demeure inférieur, à notre sens, à l'influence opposée qui provient de la surestimation de la dissociation de l'oxygène. D'autre part, l'abaissement de la température de combustion causé par la dissociation de l'oxygène libre est trop grand, puisque cette dissociation se trouve surestimée. L'influence de la correction faite à la température caractéristique de l'oxygène se traduit par cette double correction sur les températures de combustion calculées : 1° abaissement des températures de combustion calculées, et 2° diminution de l'abaissement de la température de combustion produite par la dissociation de quantités croissantes d'oxygène.

**Nos calculs et l'expérience.** — Notre méthode de calculs est-elle justifiée? Pouvons-nous, en toute certitude, considérer que la composition des produits de la combustion est bien celle des corps en équilibre chimique à la température de combustion? Les mesures de Haber (B. 19) et de ses collaborateurs nous montrent que, pour la combustion dans l'air, de l'oxyde de carbone, du gaz d'éclairage, la composition de combustion s'accorde assez bien avec ce que l'on peut déduire des équilibres chimiques; leurs conclusions, valables pour les flammes donnant 2000° environ, seront encore valables pour des flammes plus chaudes, alimentées avec l'oxygène au lieu de l'air : les vitesses de réaction des corps entre eux, d'autant plus grandes que la température est plus élevée faciliteront d'autant mieux l'établissement de l'équilibre chimique. Il semble donc

que l'hypothèse d'équilibre chimique au sein des flammes soit très vraisemblable.

Les mesures de température de ces flammes peu colorées ont été faites par la méthode d'inversion des raies de Féry (B. 20). De nombreux auteurs ont mesuré des températures de combustion dans l'air; tout au contraire, un petit nombre de mesures ont été faites sur les combustions dans l'oxygène.

La flamme du chalumeau acétylénique a été étudiée récemment par Henning et Tingwalt (B. 21): les températures observées pour les mélanges  $C_2H_2 + aO_2$  ont été :

$a$ .....	0,933	1,00	3,00
$T$ .....	3310° K.	3375° K.	3335° K.

Nos calculs nous ont fait prévoir un abaissement de la température par défaut d'oxygène, ainsi que par excès du même corps, quand la quantité d'oxygène offerte s'accroît jusqu'à rendre la combustion théoriquement complète; ces prévisions sont confirmées par l'expérience d'une manière parfaite. De plus, la *grandeur* du maximum de température coïncide, à 10 degrés près, avec le maximum observé, 3384 (calculé) au lieu de 3373 (observé) (1). Un certain désaccord subsiste néanmoins sur la composition du mélange donnant la température de combustion maxima : le mélange dont nous avons calculé la température de combustion correspond aux produits théoriques  $2CO + H_2O$ , alors que l'expérience donne  $2CO + H_2$ . D'ailleurs, en raison de la lente décroissance de la température provoquée par l'augmentation de la quantité d'oxygène, la température de combustion mesurée du mélange  $C_2H_2 + \frac{3}{2}O_2$  différerait de 20 degrés au plus de celle que nous avons calculée. L'accord de l'expérience et de nos calculs est donc très satisfaisant. Rappelons que Pollitzer (B. 22) avait calculé  $T = 4300^\circ K. = 4030^\circ C.$  en négligeant la dissociation de l'hydrogène, et que plus récemment Ribaud (B. 3a), faisant entrer en ligne de compte cette dissociation, avait trouvé pour le mélange  $C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2$ ,

$$T = 3473^\circ K. = 3200^\circ C.,$$

---

(1) Le chiffre calculé est approché par excès, d'après les conclusions de la remarque page 140, en raison du remplacement de la valeur approchée de la température caractéristique de l'oxygène par une valeur plus exacte. Pour la même raison l'abaissement calculé de la température de combustion par un plus grand afflux d'oxygène est également surestimé.

et pour le mélange  $C_2H_2 + O_2$ ,

$$T = 3248^\circ K. = 2975^\circ C.$$

Nos calculs donnent donc une valeur plus précise de la température de combustion de l'acétylène et expliquent, par les dissociations, l'abaissement observé de la température sous l'influence d'un excès d'oxygène.

Nous n'avons pas trouvé d'indications de mesures récentes de la température de combustion du mélange  $2H_2 + O_2$ . Féry (B. 20) indique pour cette température la valeur

$$T = 2420^\circ C. = 2693^\circ K.,$$

alors que nous avons donné  $3014^\circ K.$  Notre chiffre, moins éloigné que celui calculé par Ribaud (B. 3a)

$$T = 3123^\circ K. = 2850^\circ C.,$$

est encore assez distant de la valeur trouvée par l'expérience (<sup>1</sup>). Il serait souhaitable que cette mesure, ainsi que les déterminations semblables pour les autres carbures gazeux soient reprises ou faites pour la première fois; en dehors de l'intérêt qu'elles présentent en elles-mêmes. la comparaison de ces mesures avec les chiffres calculés pourrait préciser quelques-unes des raisons du désaccord que nous observons. La connaissance très imparfaite des équilibres chimiques (<sup>2</sup>) à température élevée, celle un peu moins imprécise des chaleurs

(<sup>1</sup>) Il semble utile de rapprocher de ce désaccord entre l'expérience et le calcul les remarques faites par K. Wohl et ses collaborateurs (B. 23) sur l'influence de la vapeur d'eau sur les pertes par rayonnement observées dans les explosions de mélanges gazeux dans la bombe manométrique : la présence de petites quantités de vapeur d'eau dans le mélange explosif réduit considérablement ces pertes par rayonnement; l'augmentation de la quantité de vapeur d'eau introduite au-dessus de cette faible valeur ne produit plus de gain sensible, et dans l'un et l'autre cas, la durée de l'explosion n'est en rien modifiée par la présence de la vapeur d'eau. L'explication de ces phénomènes reposerait sur une absorption par les molécules de vapeur d'eau du rayonnement infrarouge des OH présents dans les gaz chauds, absorption facilitée par la résonance des oscillations de OH ( $\Theta = 5100$ ) et de  $H_2O$  ( $\Theta = 5270$ ). La vapeur d'eau située ainsi à la surface des parois de la bombe jouerait le rôle d'écran pour ce rayonnement et restituerait ensuite sous forme d'énergie cinétique de translation ou de rotation l'énergie d'oscillation qu'elle aurait absorbée. Dans la combustion de l'hydrogène la luminescence infrarouge des OH présents dans la flamme n'étant pas absorbée, il est naturel de trouver une valeur expérimentale notablement plus basse que la valeur théorique qui a été calculée sans tenir compte de ce rayonnement.

(<sup>2</sup>) L'équilibre  $2H_2O \rightleftharpoons 2OH + H_2$  est connu avec une grande imprécision, de l'avis même des auteurs de la seule étude qui ait été faite de cet équilibre.

spécifiques des gaz, et l'ignorance dans laquelle nous sommes de la fraction d'énergie chimique non transformée en chaleur sont responsables des divergences que nous venons de signaler.

Ce désaccord relatif ne modifie d'ailleurs en rien nos conclusions touchant l'influence des différents facteurs sur la température de combustion des carbures. Les mesures faites sur le chalumeau oxyacétylénique montrent que la chaleur de formation négative très considérable de l'acétylène exerce sur la position du maximum de température une influence plus considérable encore que celle que nous lui avons assignée; ceci confirme donc notre conclusion sur l'influence de la chaleur de formation des carbures sur leur température de combustion : à composition chimique égale, la température de combustion la plus élevée sera donnée par le corps à chaleur de formation négative la plus grande et avec une consommation d'oxygène d'autant plus faible. L'abaissement de la température par afflux plus grand d'oxygène s'explique donc bien par l'importance croissante des dissociations; tout en absorbant de la chaleur, celles-ci ont également pour effet, par leur seule existence, d'empêcher un dégagement plus complet de la chaleur que la combustion théorique devrait libérer.

L'influence de la composition du carbure sur la température de combustion repose sur la différence de température de combustion du carbone et de l'hydrogène. De la seule mesure qui ait été faite de la température de combustion de l'hydrogène, il résulte que celle-ci serait inférieure à celle que nous avons calculée; la différence des températures maxima de combustion du carbone et de l'hydrogène se trouverait donc accrue. Ce désaccord entre nos calculs et l'expérience viendrait renforcer notre conclusion sur l'influence de la composition des carbures sur leur température de combustion.

Enfin, l'action de la pression repose sur des bases thermodynamiques et expérimentales solides; nous avons seulement voulu chiffrer cette action et la valeur de nos chiffres n'est autre que la valeur même des constantes des équilibres chimiques que nous avons utilisées.

L'étude que nous avons faite des phénomènes de la combustion pourrait sembler prématurée puisque la connaissance des chaleurs spécifiques et des constantes des équilibres chimiques à très haute température est encore bien imprécise. Mais nous avons voulu montrer ce que l'on peut déduire des connaissances actuelles et insister sur la nécessité de mesures précises et nombreuses dans le domaine particulièrement intéressant des hautes températures.

## CONCLUSIONS.

Dans l'exposé qui précède nous avons, en partant de la loi d'action de masse, rappelé les formules qui permettent le calcul des concentrations de corps susceptibles de prendre part à des équilibres en phase homogène. L'emploi des concentrations relatives pour définir l'état d'un système chimique introduit une fonction dépendant de la température et de la pression; l'utilisation de cette fonction rend possible le calcul graphique des équilibres chimiques, pourvu toutefois que l'état du système en équilibre soit représentable sur une figure plane d'une manière univoque. Nous avons étudié plus particulièrement la représentation plane d'équilibres formés de trois ou quatre corps.

La représentation des réactions chimiques homogènes entre trois composants utilise le triangle équilatéral. Si l'on fait jouer la réaction qui régit le système le point représentant l'état de ce système se déplace sur une droite, passant par un point déterminé du diagramme dont la position, toujours à l'extérieur du triangle équilatéral, dépend uniquement de la forme de l'équation chimique, et que nous avons nommé point caractéristique. Nous avons étudié et tracé les diagrammes correspondant aux cinq équations chimiques les plus fréquentes (1).

La représentation plane des réactions entre quatre constituants n'est possible que dans quelques cas particuliers. Étudiant l'un d'eux, nous calculons les concentrations de ses constituants au moyen d'un diagramme inscrit dans un carré. La droite passant par un point fixe des équilibres entre trois corps devient une droite dont la pente dépend du rapport des concentrations des constituants.

Les premières applications que nous avons faites de notre méthode de calculs graphiques montrent la facilité avec laquelle on peut résoudre des problèmes élémentaires sur les équilibres chimiques homogènes, en utilisant les diagrammes triangulaires que nous avons construits, conjointement avec les nomogrammes représentant les dissociations les plus fréquentes.

Nous utilisons aussi notre méthode de calculs graphiques à l'étude des équilibres chimiques auxquels donne lieu la combustion des carbures d'hydrogène;

---

(1) Les dimensions considérables des graphiques construits rendent inutilisables les réductions qui pourraient en être faites, la précision graphique des réductions étant inférieure à celle des originaux et cela d'autant plus que le coefficient de réduction est plus petit. Pour cette raison, nous n'avons pas cherché à donner ici de réductions photomécaniques de nos graphiques. Pour les calculs d'équilibres chimiques qui nécessiteraient l'emploi des diagrammes en vraie grandeur, l'auteur est à la disposition des personnes qui lui en feraient la demande pour leur en fournir des reproductions en fac-similé.

nous calculons la composition chimique des gaz formés et la température de combustion des mélanges de méthane, d'éthylène, d'acétylène ou de benzène avec des proportions variables d'oxygène; nous avons fait également les mêmes calculs pour des mélanges contenant de l'oxygène et du carbone ou de l'hydrogène. La température maxima de combustion est atteinte, pour l'hydrogène, par la combustion du mélange théorique  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Pour les carbures d'hydrogène, le mélange dont la température de combustion est maxima contient une quantité d'oxygène insuffisante pour donner la combustion complète; l'abaissement de la température de combustion provoqué par l'emploi d'une quantité plus grande d'oxygène est attribuable aux dissociations et à l'augmentation de chaleur spécifique des corps formés. La température maxima obtenue par la combustion du carbone correspond, sous la pression ordinaire, à la formation d'oxyde de carbone pur, le moindre excès d'oxygène abaissant la température de combustion. Nous avons calculé, pour cet exemple simple, la pression minima sous laquelle devrait se faire la combustion pour que la température obtenue puisse s'élever au-dessus de ce maximum, et trouvé  $1^{\text{atm}}, 2$  environ.

Nous avons déterminé l'influence des différents facteurs sur la température de combustion des carbures d'hydrogène. L'augmentation de la chaleur de formation négative des carbures élève leur température maxima de combustion qui se trouve alors obtenue pour un mélange de moins en moins riche en oxygène; cette élévation de la température maxima de combustion est également produite par une augmentation soit de la teneur en carbone, soit de la pression sous laquelle se fait la combustion. Une augmentation indéfinie de la pression aurait pour effet d'élever la température de combustion, qui demeurerait cependant inférieure à certaines limites:  $6600^\circ$  absolus pour le carbone,  $5100^\circ$  pour l'hydrogène.

Les données expérimentales pouvant être comparées à nos résultats théoriques sont très peu nombreuses; l'accord de nos résultats et des mesures déjà anciennes faites par Féry (B. 20) sur le chalumeau oxyhydrique est assez satisfaisant; d'autre part, nous avons retrouvé par le calcul les chiffres donnés récemment par Henning et Tingwalt (B. 21) sur la combustion de l'acétylène, avec l'approximation, bien meilleure, d'une vingtaine de degrés.

Dans ce travail, nous avons utilisé uniquement les chaleurs spécifiques des gaz calculées d'après les mesures spectrales; nous avons aussi fait usage de ces mêmes mesures dans le calcul des constantes des équilibres chimiques; elles nous ont permis des extrapolations hardies, que la comparaison de nos résultats avec l'expérience a cependant légitimées.

TABLEAU VIII.

## COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE.

e ou ε.	H.	H <sub>2</sub> .	H <sub>2</sub> O.	OH.	O <sub>2</sub> .	O.	Tempér.	Q <sup>+</sup> théor.	Q <sup>+</sup> réell. dégagée.	Q <sup>-</sup> absorbée par la formation de			Échl <sup>t</sup> gaz.	$\bar{C}_p$ .	
										H.	OH.	O.			
$2eH_2 + O_2$ .															
3,00.....	20,36	648,85	329,79	1,00	-	-	2437	57.716	57.542	3.098	20	-	3.118	54.424	8,4190
2,50.....	39,03	569,88	379,78	10,27	0,04	-	2606,5	57.716	56.185	5.037	101	-	5.208	50.977	8,6228
2,00.....	67,42	457,79	443,49	29,87	0,41	1,02	2782	57.716	53.865	7.144	409	126	7.679	46.186	8,8444
1,70.....	84,09	372,91	484,00	53,86	1,52	3,62	2881	57.716	50.376	7.635	631	383	8.649	41.727	8,9723
1,40.....	91,48	279,79	517,76	93,32	7,45	10,25	2948,5	57.716	46.973	7.240	953	941	9.134	37.839	9,0968
1,20.....	92,03	207,00	541,44	128,61	14,27	16,65	3001	57.716	43.691	6.479	1.169	1.367	9.015	34.676	9,1935
1,10.....	86,85	173,10	548,10	147,91	22,25	21,79	3011	57.716	41.498	5.736	1.261	1.678	8.675	32.823	9,2297
1,00.....	79,51	140,52	550,99	166,59	37,40	27,69	3014	57.716	39.035	4.914	1.329	1.995	8.238	30.797	9,2559
$2H_2 + \varepsilon O_2$ .															
1,20.....	60,98	92,44	546,07	191,96	71,43	37,12	2997	57.716	41.200	4.013	1.631	2.848	8.492	32.708	9,2870
1,40.....	45,79	64,12	533,12	198,04	116,71	42,22	2962,5	57.716	42.785	3.206	1.790	3.446	8.442	34.343	9,2870
1,70.....	27,10	33,00	507,81	209,38	180,46	42,25	2902,5	57.716	44.470	2.070	2.065	3.763	7.898	36.572	9,2713
2,00.....	19,04	25,14	482,39	170,69	260,86	39,88	2837	57.716	46.218	1.592	1.842	3.886	7.320	38.898	9,2370

TABLEAU IX.  
 COMBUSTION DU MÉTHANE ( $\text{CH}_4 + a\text{O}_2$ ).

<i>a.</i>	0,625.	0,750.	1,00.	1,25.	1,50.	1,75.	2,00.
H.....	—	—	28,80	61,15	67,09	60,59	50,73
H <sub>2</sub> .....	600,93	520,76	352,66	216,81	135,46	91,36	64,75
H <sub>2</sub> O.....	65,74	145,90	282,51	353,96	376,29	374,36	365,97
OH.....	—	—	9,01	48,83	97,04	132,23	152,57
O <sub>2</sub> .....	—	—	—	2,21	12,90	34,51	64,61
O.....	—	—	—	4,15	14,32	25,92	35,19
CO <sub>2</sub> .....	17,59	20,76	35,49	57,98	80,40	101,43	115,58
CO.....	315,74	312,58	291,53	254,91	216,50	179,60	150,60
Température.....	1338	1882	2591	2864	2966	2997	2996
Q <sup>+</sup> théor.....	25.445	42.381	76.163	105.021	133.879	162.737	191.595
Q <sup>+</sup> réel CO.....	25.245	24.990	23.757	21.710	19.434	17.030	15.440
» CO <sub>2</sub> .....	4.974	5.871	10.232	17.469	25.530	34.025	40.904
» H <sub>2</sub> O.....	11.382	25.263	49.859	65.289	73.149	76.885	79.293
Total.....	41.601	56.124	83.848	104.468	118.113	127.940	135.637
Q <sup>-</sup> absorbée { H... par la for- { OH... mation de { O... Déc <sup>on</sup> . carbure.....	—	—	4.434	9.840	13.378	10.856	9.588
	—	—	180	1.013	2.125	3.057	3.724
	—	—	—	780	2.833	5.416	7.756
	18.110	18.110	18.110	18.110	18.110	18.110	18.110
Total.....	18.110	18.110	22.724	29.743	36.446	37.439	39.178
Échauif. du gaz.....	23.491	38.014	61.124	74.725	81.667	90.501	96.459
$\bar{C}_p$ .....	7,474	7,964	8,715	9,087	9,286	9,401	9,465
Réact. théor. (1) ..	0,75 CO 0,25 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	0,50 CO 0,50 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	1,0 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> —	1,0 CO <sub>2</sub> 1,5 H <sub>2</sub> 0,5 H <sub>2</sub> O	1,0 CO <sub>2</sub> 1,0 H <sub>2</sub> 1,0 H <sub>2</sub> O	1,0 CO <sub>2</sub> 0,5 H <sub>2</sub> 1,5 H <sub>2</sub> O	1,0 CO <sub>2</sub> — 2,0 H <sub>2</sub> O

(1) Composition des gaz formés en négligeant les dissociations et en utilisant les corps stables à basse température. La quantité de chaleur dégagée est maxima (Q<sup>+</sup> théorique).

TABLEAU X.

COMBUSTION DE L'ÉTHYLÈNE ( $C_2H_4 + \alpha O_2$ ) : A. CHALEUR DE FORMATION,  $- 2^{cal},71$ .

$\alpha$ .	1,00.	1,25.	1,50.	1,75.	2,00.	2,50.	3,00.
H.....	—	33,92	70,45	89,40	90,44	74,89	59,21
H <sub>2</sub> .....	500	372,06	256,93	175,58	154,67	72,12	46,68
H <sub>2</sub> O.....	—	99,74	171,54	208,47	224,34	227,98	220,83
OH.....	—	3,70	23,37	57,45	90,78	136,10	156,76
O <sub>2</sub> .....	—	—	0,42	3,21	11,05	42,04	85,74
O.....	—	—	1,88	8,52	19,14	41,29	56,72
CO <sub>2</sub> .....	—	19,20	40,04	62,21	83,21	118,92	144,20
CO.....	500	471,38	435,37	395,16	356,37	286,66	230,86
Température.....	2120	2627	2881	3018	3078	3110	3098
Q <sup>+</sup> théor.....	56.010	89.821	123.633	157.445	191.256	248.972	306.688
Q <sup>+</sup> réel CO.....	53.300	51.213	48.813	46.050	43.209	37.670	32.805
» CO <sub>2</sub> .....	—	7.379	15.877	25.647	35.689	55.284	72.490
» H <sub>2</sub> O.....	—	23.470	41.652	52.614	58.911	64.885	67.962
Déc <sup>on</sup> . carbure.....	2.710	2.710	2.710	2.710	2.710	2.710	2.710
Total.....	56.010	84.772	109.052	127.021	140.519	160.549	175.967
Q <sup>-</sup> absorbée } par la for- } mation de } O.....	—	6.963	14.922	19.682	20.720	18.596	15.896
	—	98	639	1.631	2.684	4.364	5.434
	—	—	463	2.186	5.109	11.953	17.752
Total.....	—	7.061	16.024	23.499	28.513	34.913	39.082
Éch. gaz.....	56.010	77.711	93.028	103.522	112.006	125.636	136.885
$\bar{C}_p$ .....	7,6557	8,1470	8,5366	8,6802	8,8332	9,0374	9,1633
Réact. théor. (1)...	2 CO 2 H <sub>2</sub> —	1,5 CO 0,5 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	1 CO 1 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	0,5 CO 1,5 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub> — 2 H <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub> 1 H <sub>2</sub> O 1 H <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O —
A haute tempér. ...	2 CO 2 H <sub>2</sub> —	2 CO H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	2 CO 2 H <sub>2</sub> O —	— — —	2 O CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O	— — —	2 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O —

(1) Composition des gaz formés en négligeant les dissociations et en utilisant les corps stables à basse température. La quantité de chaleur dégagée est maxima (Q<sup>+</sup> théorique).

TABLEAU XI.

COMBUSTION DE L'ÉTHYLÈNE ( $C_2H_4 + \alpha O_2$ ) : B. CHALEUR DE FORMATION,  $-20^{\text{cal}},9$ .

$\alpha$ .	1,00.	1,25.	1,50.	1,75.	2,00.	2,50.	3,00.
H.....	23,97	71,77	104,12	112,58	107,78	87,48	67,56
H <sub>2</sub> .....	482,02	346,32	239,52	168,88	123,71	74,40	49,22
H <sub>2</sub> O.....	-	92,57	152,73	184,31	199,23	205,69	201,71
OH.....	-	9,36	36,14	70,65	101,68	142,70	162,85
O <sub>2</sub> .....	-	0,04	0,82	4,86	13,69	44,69	86,93
O.....	-	0,46	4,31	13,77	26,24	49,89	65,61
CO <sub>2</sub> .....	-	17,38	36,34	55,19	73,13	105,11	128,23
CO.....	494,01	462,10	426,02	389,66	354,54	290,04	237,89
Température.....	2008	2842	3017,5	3104,5	3144,5	3161	3142
Q <sup>+</sup> théor.....	74.200	108.011	141.823	175.635	209.446	267.162	324.878
Q <sup>+</sup> réel CO.....	53.300	51.368	49.109	46.685	44.184	39.125	34.633
» CO <sub>2</sub> .....	-	6.832	14.820	23.392	32.240	50.154	66.038
» H <sub>2</sub> O.....	-	22.287	38.130	47.827	53.775	60.090	63.597
Déc <sup>on</sup> . carbure....	20.900	20.900	20.900	20.900	20.900	20.900	20.900
Total.....	74.200	101.387	122.959	138.804	151.099	170.269	185.168
Q <sup>-</sup> absorbée { H... par la for- mation de { OH... O...}	4.886	15.075	22.675	25.505	25.379	22.296	18.584
	-	250	1.016	2.064	3.091	4.692	5.834
	-	113	1.094	3.633	7.202	14.825	21.037
Total.....	4.886	15.438	24.785	31.202	35.672	41.813	45.455
Éch. gaz.....	69.314	85.949	98.174	107.802	115.427	128.456	139.713
$\bar{C}_p$ .....	7,7219	8,0759	8,3251	8,5076	8,6456	8,8392	8,9741
Réact. théor. (1)...	2 CO - 2 H <sub>2</sub>	1,5 CO 0,5 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	1 CO 1 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	0,5 CO 1,5 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	- 2 CO <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub> 1 H <sub>2</sub> 1 H <sub>2</sub> O	2 CO <sub>2</sub> - 2 H <sub>2</sub> O
A haute tempér....	2 CO - 2 H <sub>2</sub>	2 CO 0,5 H <sub>2</sub> O 1,5 H <sub>2</sub>	2 CO 1 H <sub>2</sub> O 1 H <sub>2</sub>	2 CO 1,5 H <sub>2</sub> O 0,5 H <sub>2</sub>	2 CO 2 H <sub>2</sub> O -	1 CO <sub>2</sub> 2 CO 2 H <sub>2</sub> O	2 CO <sub>2</sub> - 2 H <sub>2</sub> O

(1) Composition des gaz formés en multipliant les dissociations et en utilisant les corps stables à basse température. La quantité de chaleur dégagée est maxima (Q<sup>+</sup> théorique).

TABLEAU XII.  
COMBUSTION DE L'ACÉTYLÈNE ( $C_2H_2 + a O_2$ ).

a.	0,75.	0,90.	1,00.	1,25.	1,50.	1,75.	2,00.	2,50.
H .....	184,04	186,88	198,43	191,97	162,88	134,63	111,47	78,36
H <sub>2</sub> .....	271,13	230,33	201,04	122,25	81,18	59,79	45,49	29,13
H <sub>2</sub> O .....	—	—	—	44,45	64,31	74,41	79,65	83,10
OH .....	—	—	—	45,63	84,71	112,87	129,23	143,82
O <sub>2</sub> .....	—	—	—	2,61	12,45	28,75	50,85	104,56
O .....	—	—	—	22,09	49,88	73,66	92,35	114,40
CO <sub>2</sub> .....	—	—	—	25,35	47,48	68,45	88,00	119,44
CO .....	544,83	582,79	600,53	545,65	495,11	447,44	402,96	327,19
C. libre .....	181,59	64,75	0,00	—	—	—	—	—
Température ....	3197	3234	3287	3372	3384	3373	3351	3299
Q <sup>+</sup> théorique ....	94.765	102.760	108.090	141.902	175.713	209.525	243.336	301.052
Q <sup>+</sup> réel CO .....	39.975	47.970	53.300	50.935	48.637	47.419	43.747	39.048
» CO <sub>2</sub> .....	—	—	—	8.371	16.502	25.662	33.795	50.422
» H <sub>2</sub> O .....	—	—	—	8.988	13.683	17.080	18.727	21.736
Décom. carbure ...	54.790	54.790	54.790	54.790	54.790	54.790	54.790	54.790
Total .....	94.765	102.760	108.090	123.084	133.612	144.951	151.059	165.996
Q <sup>-</sup> absorbée { H ..	25.511	29.061	33.274	33.856	30.229	26.959	22.865	17.666
par la for- { HO ..	—	—	—	1.037	2.031	2.919	3.422	4.187
mation de { O ..	—	—	—	4.543	10.793	17.196	22.083	30.070
Total .....	25.511	29.061	33.274	39.436	43.053	47.074	48.370	51.923
Éch. gaz .....	69.254	73.699	74.816	83.648	90.559	97.877	102.689	114.073
$\bar{C}_p$ .....	—	—	7,4971	7,7510	7,9420	8,1006	8,2351	8,4496
Réact. théor. (1) ..	H <sub>2</sub> 1,5 CO	H <sub>2</sub> 1,8 CO	H <sub>2</sub> 2 CO	H <sub>2</sub> 1,5 CO 0,5 CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 1 CO 1 CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 0,5 CO 1,5 CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> — 2 CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O — 2 CO <sub>2</sub>
A haute tempér. ..	H <sub>2</sub> — 1,5 CO	H <sub>2</sub> — 1,80 CO	H <sub>2</sub> — 2 CO	0,5 H <sub>2</sub> 0,5 H <sub>2</sub> O 2 CO	— H <sub>2</sub> O 2 CO	H <sub>2</sub> O 1,5 CO 0,5 CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CO CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O — 2 CO <sub>2</sub>

(1) Composition des gaz formés en négligeant les dissociations et en utilisant les corps stables à basse température, la chaleur dégagée est maxima (Q<sup>+</sup> théorique).

TABLEAU XIII.

COMBUSTION DU BENZÈNE ( $C_6H_6 + 3\alpha O_2$ ) (supposé gazeux et porté ainsi que l'oxygène à  $T = 315^\circ K = 42^\circ C.$ ).

$\alpha$ .	1,00.	1,25.	1,50.	1,75.	2,00.	2,50.
H.....	31,43	83,48	93,25	83,85	71,49	51,78
H <sub>2</sub> .....	312,38	172,16	99,19	64,41	45,96	27,70
H <sub>2</sub> O.....	-	88,84	119,80	127,05	126,99	121,01
OH.....	-	23,15	65,57	98,64	118,15	133,69
O <sub>2</sub> .....	-	0,54	7,09	23,40	47,91	108,01
O.....	-	3,24	18,25	37,33	53,95	74,95
CO <sub>2</sub> .....	-	40,84	80,62	114,19	140,61	178,64
CO.....	656,19	587,75	516,23	451,17	394,94	304,23
Température.....	2628	2999	3131,5	3172	3175,5	3150
Q <sup>+</sup> théorique.....	180.210	281.644	383.079	484.515	585.948	759.096
Q <sup>+</sup> réel CO.....	159.900	149.515	138.296	127.607	117.916	100.750
» CO <sub>2</sub> .....	-	36.749	76.401	114.246	148.513	209.253
» H <sub>2</sub> O.....	-	48.938	69.505	77.823	82.110	86.783
Déc <sup>m</sup> . carbure.....	20.320	20.310	20.310	20.310	20.310	20.310
Total.....	180.210	255.512	304.512	339.986	368.843	417.096
Q <sup>-</sup> absorbée { H.....	14.465	40.118	47.188	44.807	40.332	32.395
par la for- } OH.....	-	1.432	4.282	6.803	8.604	10.798
mation de } O.....	-	1.814	10.777	23.252	35.481	54.674
Total.....	14.465	43.364	62.247	74.862	84.417	97.867
Éch. gaz.....	165.745	212.148	242.265	265.124	284.426	319.229
$\bar{C}_p$ .....	7,836	8,281	8,557	8,743	8,876	9,061
Réaction théor. (1)...	6 CO - 3 H <sub>2</sub>	4,5 CO 1,5 CO <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub>	3 CO 3 CO <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub>	1,5 CO 4,5 CO <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub>	- 6 CO <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub>	- 6 CO <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub> O
A haute tempér.....	6 CO 3 H <sub>2</sub> -	6 CO 1,5 H <sub>2</sub> 1,5 H <sub>2</sub> O	6 CO 3 H <sub>2</sub> O -	1,5 CO <sub>2</sub> 4,5 CO 3 H <sub>2</sub> O	3 CO <sub>2</sub> 3 CO 3 H <sub>2</sub> O	6 CO <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub> O -

(1) Constitution des corps formés, en négligeant les dissociations et en comptant les corps stables à basse température : la chaleur dégagée est maxima.

TABLEAU XIV.

COMBUSTION DU CARBONE ( $2 C + a O_2$ ) pour un atome-gramme de carbone.

$a.$	$\frac{12}{11} = 1,091$	1,20.	1,40.	1,70.	2,00.	2,50.	3,00.	
Composition des gaz.	O.....	34,84	63,16	96,21	121,33	130,86	132,35	121,56
	O <sub>2</sub> .....	4,48	16,91	50,14	108,34	167,18	257,45	337,40
	CO <sub>2</sub> .....	43,54	87,03	144,99	201,23	236,71	268,07	285,73
	CO.....	917,04	832,90	708,66	569,10	465,25	342,13	255,31
Température.....	3441	3415	3369	3313,5	3264	3194	3122,5	
Q <sup>+</sup> théorique.....	32.797	41.174	53.699	73.986	94.273	94.273	94.273	
Q <sup>+</sup> réel CO.....	25.433	24.128	22.124	19.689	17.919	14.943	12.576	
» CO <sub>2</sub> .....	4.273	8.919	16.012	24.627	32.249	41.416	49.787	
Total.....	29.716	33.047	38.136	44.316	50.168	56.359	62.363	
Q <sup>-</sup> absorbée par la formation de O.	2.129	4.030	6.616	9.245	11.100	12.732	13.189	
Éch. gaz.....	27.587	29.017	31.520	35.071	39,068	43.627	49.174	
$\bar{C}_p$ .....	8,409	8,545	8,741	8,961	9,122	9,272	9,398	
Réaction théor....	0,091 CO 0,909 CO <sub>2</sub>	0,80 CO 0,20 CO <sub>2</sub>	0,60 CO 0,40 CO <sub>2</sub>	0,30 CO 0,70 CO <sub>2</sub>	- 1 CO <sub>2</sub>	- 1 CO <sub>2</sub> 0,25 O <sub>2</sub>	- 1 CO <sub>2</sub> 0,50 O <sub>2</sub>	

TABLEAU XV.

VALEURS NUMÉRIQUES DES CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLÉCULAIRES MOYENNES A PRESSION CONSTANTE ENTRE 291° K. ET T POUR QUELQUES GAZ.

1° Substances à chaleur spécifique invariable : H, O, N, S : 4,964.

2° Substances à chaleur spécifique moléculaire variable :

1.... H<sub>2</sub>      3.... S<sub>2</sub>      5... OH      7.... SO<sub>2</sub>      9.... CO  
 2.... O<sub>2</sub>      4.... N<sub>2</sub>      6... OH<sub>2</sub>      8.... NO      10.... CO<sub>2</sub>

T.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1500.....	7,122	7,895	8,620	7,486	7,241	9,507	12,298	7,830	7,697	12,351
1600.....	7,156	7,946	8,635	7,542	7,291	9,635	12,389	7,883	7,750	12,476
1700.....	7,192	7,992	8,653	7,589	7,329	9,763	12,473	7,933	7,799	12,591
1800.....	7,227	8,034	8,667	7,638	7,372	9,886	12,543	7,977	7,848	12,694
1900.....	7,264	8,073	8,681	7,686	7,414	10,001	12,608	8,018	7,889	12,793
2000.....	7,304	8,105	8,693	7,729	7,455	10,111	12,669	8,057	7,928	12,882
2100.....	7,340	8,137	8,704	7,765	7,493	10,220	12,719	8,087	7,965	12,963
2200.....	7,375	8,170	8,716	7,805	7,533	10,323	12,771	8,123	8,000	13,035
2300.....	7,410	8,196	8,725	7,843	7,569	10,422	12,820	8,152	8,033	13,108
2400.....	7,443	8,222	8,733	7,879	7,604	10,516	12,858	8,179	8,063	13,172
2500.....	7,476	8,247	8,742	7,910	7,638	10,605	12,895	8,203	8,091	13,233
2600.....	7,508	8,271	8,747	7,937	7,670	10,692	12,933	8,230	8,118	13,288
2700.....	7,539	8,287	8,756	7,968	7,702	10,773	12,962	8,253	8,143	13,341
2800.....	7,569	8,311	8,762	7,994	7,732	10,851	12,994	8,273	8,167	13,391
2900.....	7,598	8,330	8,767	8,017	7,761	10,925	13,025	8,295	8,189	13,436
3000.....	7,626	8,348	8,773	8,042	7,788	10,997	13,052	8,312	8,210	13,478
3100.....	7,654	8,366	8,777	8,067	7,815	11,067	13,077	8,332	8,231	13,521
3200.....	7,679	8,382	8,782	8,089	7,841	11,129	13,101	8,345	8,250	13,561
3300.....	7,705	8,397	8,788	8,110	7,865	11,195	13,125	8,362	8,268	13,597
3400.....	7,729	8,411	8,792	8,131	7,888	11,255	13,145	8,377	8,285	13,628
3500.....	7,753	8,425	8,795	8,150	7,911	11,315	13,167	8,394	8,300	13,664
3600.....	7,776	8,437	8,799	8,170	7,933	11,370	13,188	8,408	8,317	13,695
3700.....	7,798	8,449	8,802	8,187	7,954	11,423	13,207	8,418	8,332	13,726
3800.....	7,819	8,461	8,806	8,204	7,974	11,477	13,225	8,432	8,346	13,754
3900.....	7,840	8,472	8,810	8,221	7,993	11,527	13,241	8,443	8,360	13,777
4000.....	7,860	8,483	8,813	8,233	8,012	11,572	13,257	8,455	8,373	13,807
4100.....	7,880	8,493	8,816	8,250	8,029	11,617	13,271	8,468	8,385	13,842
4200.....	7,901	8,503	8,817	8,263	8,048	11,663	13,287	8,477	8,397	13,855
4300.....	7,916	8,512	8,820	8,278	8,063	11,706	13,301	8,485	8,408	13,879
4400.....	7,934	8,521	8,822	8,291	8,078	11,743	13,314	8,494	8,419	13,900
4500.....	7,952	8,530	8,826	8,302	8,094	11,786	13,329	8,503	8,429	13,913

TABLEAU XVI.  
 VALEURS DES LOGARITHMES DES CONSTANTES  $K_p$  RELATIVES A QUELQUES ÉQUILIBRES ( $K_p$  calculé en atmosphères).

- (1)  $H_2 \rightleftharpoons 2H$  (4)  $N_2 \rightleftharpoons 2N$  (7)  $2H_2O \rightleftharpoons 2OH + H_2$  (10)  $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + H_2O$   
 (2)  $O_2 \rightleftharpoons 2O$  (5)  $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$  (8)  $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$  (11)  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$   
 (3)  $S_2 \rightleftharpoons 2S$  (6)  $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$  (9)  $2SO_2 \rightleftharpoons 2O_2 + S_2$

T.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	T.
1500...	9,136	-10,496	-5,212	-23,754	+4,565	-11,432	-11,640	-10,595	-17,061	+2,701	-0,155	1000
1550...	8,640	9,934	4,718	22,766	361	10,872	10,907	9,953	16,253	910	-0,070	1050
1600...	176	404	258	21,637	169	345	409	365	15,501	3,102	+0,010	1100
1650...	7,740	8,906	3,828	20,961	3,988	9,847	9,863	8,820	14,796	282	070	1150
1700...	330	437	415	20,142	819	378	343	300	14,129	450	140	1200
1750...	6,913	7,995	027	19,366	659	8,936	8,855	7,807	13,501	609	200	1250
1800...	575	578	2,663	18,634	507	520	394	345	12,909	759	259	1300
1850...	227	184	319	17,942	363	124	7,958	6,913	351	902	301	1350
1900...	5,898	6,809	993	17,286	228	7,750	544	500	11,821	4,035	341	1400
1950...	585	453	681	16,663	100	398	151	109	318	160	381	1450
2000...	5,287	-6,115	-1,390	-16,073	+2,978	-7,061	-6,778	-5,739	-10,810	+4,280	+0,418	1500
2050...	003	5,793	110	15,510	862	6,740	423	387	385	393	453	1550
2100...	4,733	486	0,843	14,973	752	435	086	650	9,952	500	475	1600
2150...	474	193	589	462	646	144	5,765	4,729	537	604	507	1650
2200...	228	4,914	345	13,973	545	5,867	458	426	140	701	539	1700
2250...	3,991	648	-0,112	506	449	602	165	136	8,759	794	564	1750
2300...	769	393	+0,110	058	356	348	4,886	5,856	398	882	588	1800
2350...	553	149	325	12,629	267	105	618	588	055	966	607	1850
2400...	346	3,915	528	220	182	4,873	360	331	7,727	5,047	627	1900
2450...	147	691	725	11,827	101	651	112	085	410	125	647	1950
2500...	-2,956	-3,175	+0,913	-11,448	+2,023	-4,437	-3,874	-2,850	-7,106	+5,199	+0,667	2000
2550...	773	267	1,094	083	1,948	231	645	625	6,813	269	680	2050
2600...	596	068	269	10,733	876	034	424	407	530	337	693	2100
2650...	428	2,876	437	396	806	3,844	212	198	258	402	707	2150
2700...	264	690	599	070	739	661	008	1,999	5,996	465	720	2200
2750...	2,106	511	755	9,756	674	485	2,812	808	752	531	733	2250
2800...	1,953	338	906	455	612	314	623	622	510	588	747	2300
2850...	805	171	2,051	166	552	149	441	440	271	641	761	2350
2900...	662	010	192	8,887	491	-2,990	266	266	046	692	774	2400
			000	000	000	826	000	100	1,830	-43	784	2450

3050...	260	561	586	0,219	1,385	- 2,087	- 1,924	- 0,939	- 4,620	+ 0,793	+ 0,794	2500
3100...	135	420	709	7,849	330	544	777	784	415	843	804	2550
3150...	014	284	828	611	278	405	624	634	220	888	814	2600
3200...	0,897	152	944	380	229	270	476	489	037	932	822	2650
3250...	784	024	3,056	156	181	138	333	350	3,858	975	831	2700
3300...	674	0,900	165	6,939	135	010	194	217	681	6,017	839	2750
3350...	567	779	271	728	091	1,887	059	- 0,086	508	057	848	2800
3400...	463	662	373	523	048	768	0,928	+ 0,042	340	096	854	2850
3450...	362	548	472	324	007	653	801	167	177	134	860	2900
					0,966	541	677	289	022	171	866	2950
3500...	- 0,263	- 0,437	+ 3,569	- 6,130	+ 0,926	- 1,433	- 0,557	+ 0,405	- 2,869	+ 6,206	+ 0,872	3000
3550...	164	329	663	5,942	887	327	440	516	620	240	880	3050
3600...	- 0,069	224	754	759	850	225	326	624	575	273	887	3100
3650...	+ 0,022	122	843	581	814	125	214	729	435	305	890	3150
3700...	106	- 0,022	929	408	779	028	- 0,105	831	298	336	893	3200
3750...	191	+ 0,075	4,013	240	745	0,933	+ 0,001	932	168	366	896	3250
3800...	273	169	095	077	712	811	103	1,029	040	395	900	3300
3850...	354	261	175	4,818	679	751	203	123	1,910	424	905	3350
3900...	434	350	253	763	648	664	300	215	785	452	910	3400
3950...	512	437	329	611	617	578	394	306	665	479	916	3450
4000...	+ 0,587	+ 0,521	+ 4,403	- 4,462	+ 0,586	- 0,495	+ 0,486	+ 1,395	- 1,548	+ 6,505	+ 0,922	3500
4050...	660	604	475	317	557	413	575	481	429	530	925	3550
4100...	733	684	545	177	528	335	661	565	314	555	928	3600
4150...	804	763	614	040	501	258	745	647	205	579	930	3650
4200...	872	840	680	3,906	474	183	827	726	099	602	933	3700
4250...	939	915	745	775	447	110	907	804	000	625	935	3750
4300...	1,005	989	809	648	420	- 0,040	985	880	0,902	648	938	3800
4350...	069	1,061	872	523	395	+ 0,028	1,060	955	802	670	940	3850
4400...	131	132	933	401	370	095	136	2,027	705	691	942	3900
4450...	191	201	994	281	346	160	208	097	611	711	944	3950
4500...	253	269	5,053	164	323	223	281	165	520	731	946	4000

Remarque importante. — L'équilibre n° 11 ayant une échelle de Température décalée par rapport à celles des autres équilibres, on devra employer l'échelle de gauche des températures pour les équilibres n° 1 à 10 inclus.

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

## Abréviations.

- L. B. 5. LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 5<sup>e</sup> édition; suppléments indiqués par 1<sup>er</sup> S., 2<sup>e</sup> S. Le tome en chiffres romains.
- I. C. T. *International critical Tables*. Tomes en chiffres romains.

## LISTE B.

- (1). a. G. URBAIN, *Énergétique des réactions chimiques* (Paris, Doin, 1925), p. 150 et suiv.
- b. M. VÈZES, *Leçons de Chimie physique* (Paris, Vuibert), 1927, p. 400 et suiv.
- c. W. 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 Metallbörse*, **21**, 1931, p. 1227, 1275, 1372, 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. physik. 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.
- (11). a. A. EUCEN, *Lehrbuch der chemischen Physik* (Leipzig, A. V. G.), 1930, p. 114 et suiv., 243 et 248.
- b. *Handbuch der Physik* (Berlin, Springer, 1926), t. X, Chap. V (Schrödinger) et VI (Scheel).

- c. Handbuch der experim. Physik* (Leipzig, A. V. G.), 1929, t. VIII : *Energie und Wärmeinhalt* (Eucken).
- (12). *a.* A. EUCKEN et O. MÜCKER, *Zeit. physik. Ch.*, (B), 18, 1932, p. 167.  
*b.* H. O. KNESER, *Ann. d. Physik* (V), 11, 1931, p. 777.
- (13).... A. EUCKEN, voir (11) *a.*, p. 284, 287.
- (14). *a.* M. D'OCAGNE, *Calcul graphique et Nomographie* (Paris, Doin, 2<sup>e</sup> édition, 1914).  
*b.* M. D'OCAGNE, *Traité de Nomographie* (Paris, Gauthier-Villars, 2<sup>e</sup> édition, 1921).
- (15).... ENGELS, *Journal f. Gasbeleuchtung*, 62, 1919, p. 477, 483.
- (16).... JOLIBOIS, LEBEVRE et MONTAGNE, *C. R. Acad. Sc.*, 183, 1926, p. 784.
- (17).... JOLIBOIS et MONTAGNE, *C. R. Acad. Sc.*, 184, 1927, p. 323.
- (18).... L. B. 5, II, p. 1489 et suiv.; 1<sup>er</sup> S., p. 808 et suiv.; 2<sup>e</sup> S., II, p. 1498 et suiv.
- (19). *a.* F. HABER et LE ROSSIGNOL, *Zeit. physik. Ch.*, 66, 1909, p. 181.  
*b.* F. HABER et H. J. HODSMAN, *Zeit. physik. Ch.*, 67, 1909, p. 343.
- (20).... CH. FÉRY, *C. R. Acad. Sc.*, 137, 1903, p. 909.
- (21).... HENNING et TINGWALT, *Zeit. f. Physik*, 48, 1928, p. 805.
- (22).... POLLITZER, *Zeit. f. angew. Chem.*, 35, 1922, p. 683.
- (23). *a.* K. WOHL et V. ELBE, *Zeit. physik. Ch.*, (B), 5, 1929, p. 241.  
*b.* K. WOHL et M. MAGAT, *Zeit. physik. Ch.*, (B), 19, 1932, p. 117.

LISTE B. C. S. : *Chaleurs spécifiques* (Tableau III, p. 66).

- (1).... L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., p. 1253, formule (IV).
- (2).... K. WOHL et G. v. ELBE, *Zeit. physik. Ch.*, (B), 5, 1929, p. 241.
- (3).... A. EUCKEN et K. v. LÜDE, *Zeit. physik. Ch.*, (B), 5, 1929, p. 413.
- (4).... K. F. BONHOEFFER et H. REICHARDT, *Zeit. physik. Ch.*, (A), 139, 1928, p. 75.
- (5).... L. B. 5, 2<sup>e</sup> S., p. 1253 et suiv.
- (6).... I. C. T., VII, p. 235.
- (7).... A. EUCKEN et FRIED, *Zeit. Physik.*, 29, 1924, p. 40.

LISTE B. E. C. : *Constantes des équilibres chimiques*  
(Liste pages 73 à 79 inclus).

- (1). *a.* K. WOHL et G. v. ELBE, *Zeit. physik. Ch.*, (B), 5, 1929, p. 241.  
*b.* L. B. 5, II, p. 1417, formule (1).
- (2). *a.* DESAI, *Nature*, 128, 1931, p. 34.  
*b.* H. VON WARTENBERG et J. TAILOR, *Gött. Nachr.*, 1930, I (L. B. 5, 2<sup>e</sup> S; II, p. 1615).
- (3).... E. BRINER et B. SUSZ, *Journ. Chim. phys.*, 28, 1931, p. 206.
- (4).... PREUNER et SCHUPP, *Zeit. physik. Ch.*, 68, 1909, p. 148.
- (5).... PREUNER et BROCKMÜLLER, *Zeit. physik. Ch.*, 81, 1913, p. 168.
- (6).... A. STOCK, GIBSON et STAMM, *D. ch. G.*, 45, 1912, p. 3527.
- (7).... M. BODENSTEIN, *Zeit. physik. Ch.*, 100, 1922, p. 78.

- (8).... SAMESHIMA, *Am. chem. Soc.*, 40, 1918, p. 1488.
- (9).... M. BODENSTEIN et PLAUT, *Zeit. physik. Ch.*, 110, 1924, p. 402.
- (10).... M. TRAUTZ, *Zeit. f. Elektroch.*, 21, 1915, p. 329.
- (11).... M. BODENSTEIN et KATAYAMA, *Zeit. physik. Ch.*, 69, 1909, p. 26.
- (12).... E. ABEL et J. PROISL, *Zeit. f. Elektroch.*, 33, 1929, p. 712.
- (13). a. D. F. SMITH et C. C. HIRST, *Ind. Eng. Ch.*, 22, 1930, p. 1037.  
b. B. S. LACY, R. G. DUNNING et H. H. STORCH, *Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 927.
- (14). a. W. NERNST, *Zeit. f. Elektroch.*, 13, 1909, p. 691.  
b. K. VOGEL v. FALKENSTEIN, *Zeit. physik. Ch.*, 68, p. 270, et 72, 1910, p. 113.  
c. K. WOHL, *Zeit. f. Elektroch.*, 30, 1924, p. 36, 49.  
d. K. WOHL, *Zeit. physik. Ch.*, 118, 1925, p. 460.
- (15).... BRINER, BONER et ROTHEN, *Helv. Chem. act.*, 9, 1926, p. 634.
- (16).... STOCK, STIECKE et POHLAND, *D. ch. G.*, 57, 1924, p. 719.
- (17).... SIEGEL, *Zeit. physik. Ch.*, 79, 1912, p. 513, 537; 87, 1914, p. 659.
- (18).... K. F. BONHOEFFER et H. REICHARDT, *Zeit. physik. Ch.*, (A), 139, 1928, p. 75.
- (19).... L. ROLLA, *Mém. Linc.* 21, 1913, p. 278.
- (20). a. BODENSTEIN et POHL, *Zeit. f. Elektroch.*, 11, 1905, p. 373.  
b. BODENSTEIN et FINK, *Zeit. physik. Ch.*, 60, 1907, p. 1.
- (21).... BODENSTEIN, *Zeit. physik. Ch.*, 100, 1922, p. 85.
- (22).... TRAUTZ et L. WACHENHEIM, *Z. anorg. Ch.*, 97, 1916, p. 241.
- (23).... FROST, *J. Chim. Gen.* (Russe), 1, 1931, p. 367.
- (24). a. LARSON, *Am. chem. Soc.*, 46, 1924, p. 370.  
b. HABER, *Zeit. f. Elektroch.*, 20, 1914, p. 604.
- (25).... W. N. IPATIEW et A. W. FROST, *D. ch. G.*, 63, 1930, p. 1104.
- (26).... NEUMANN et KÖHLER, *Zeit. f. Elektroch.*, 34, 1928, p. 218.
- (27). a. GRÜNERT, *Diss. Dresden*, 1928.  
b. RANDALL et BICHOWSKY, *Am. chem. Soc.*, 40, 1927, p. 368.
- (28).... E. ABEL, H. SCHMID et M. STEIN, *Zeit. f. Elektroch.*, 36, 1930, p. 692.
- (29). a. K. VOGEL v. FALKENSTEIN, *Zeit. physik. Ch.*, 59, 1907, p. 313; 65, 1909, p. 371.  
b. NERNST, *Zeit. f. Elektroch.*, 15, 1909, p. 689.
- (30).... FERGUSON, *Am. chem. Soc.*, 40, 1918, p. 1626.
-

## **ANNEXE**

PLANCHE 1 (*Annexe*). — Nomogramme pour la détermination des fonctions de la température caractéristique  $\Theta$  :  $C_v$ ,  $U$ ,  $F$  et  $S$ , relatives aux chaleurs spécifiques des gaz et aux équilibres chimiques.

$$C_v = \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) = R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\left(\frac{\Theta}{T}\right)}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} \quad \left(\Theta = \frac{h\nu}{k} = \beta\nu\right).$$

$$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_v dT.$$

$$\frac{F - F_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_v dT - \int_0^T \frac{C_v}{T} dT.$$

$$S = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT.$$

Voir L. B. 5, 1<sup>er</sup> S., p. 702 et suiv.)

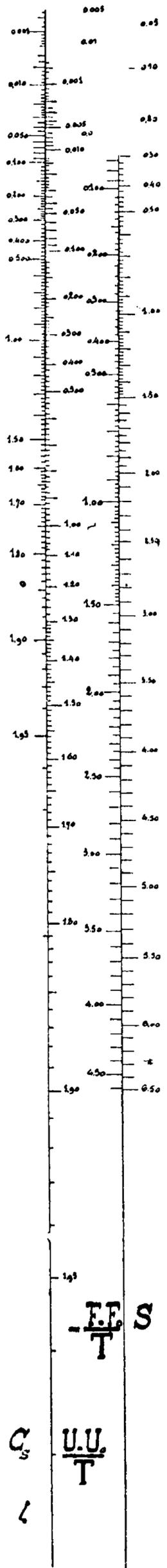


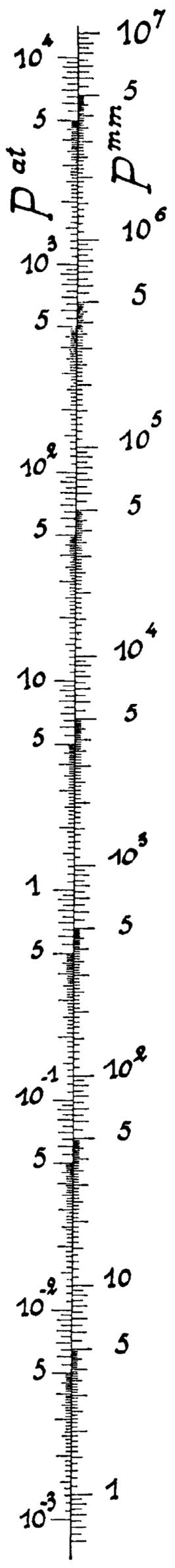
PLANCHE 2 (*Annexe*)

Nomogramme de la dissociation de l'hydrogène et de l'oxygène moléculaires en atomes  
[Formules (1) et (6), p. 73 et 74] (type 2, — 1).

Pressions, en atmosphères et millimètres de mercure.

Températures absolues.

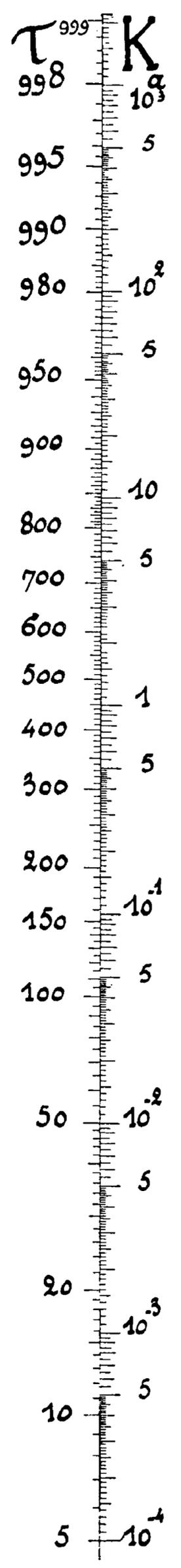
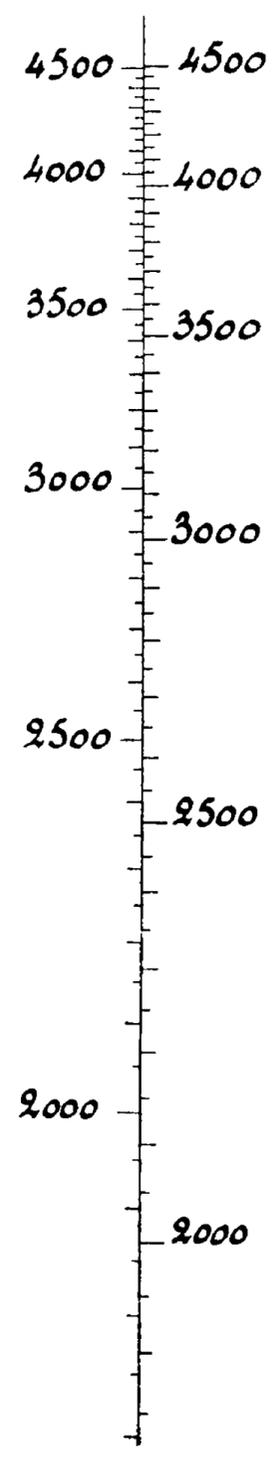
Taux de dissociation  $\tau$  en millièmes;  $K_a$  : nombre abstrait.



$H_2$

$O_2$

T



Type (2.-1)

PLANCHE 3 (*Annexe*).

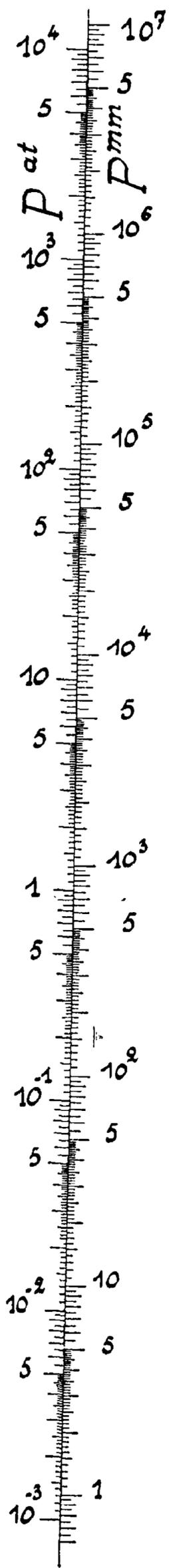
Nomogramme de la dissociation de la vapeur de soufre ( $S_2$ ) et de l'azote moléculaires en atomes [Formules (8) et (12), page 75] (type 2, —1).

Pressions en atmosphères et millimètres de mercure.

Températures absolues.

Taux de dissociation  $\tau$  en millièmes;  $K_a$ : nombre abstrait.

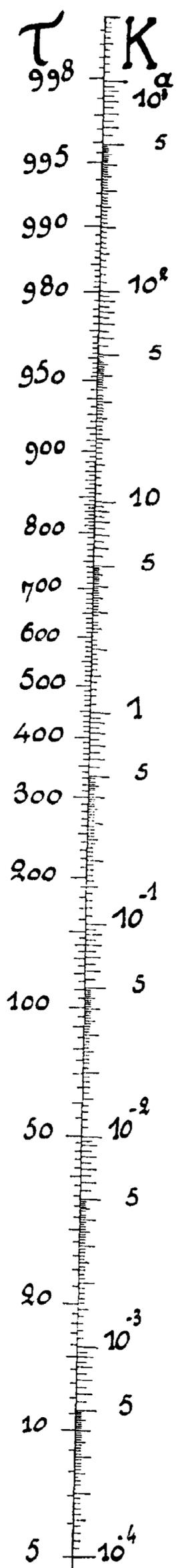
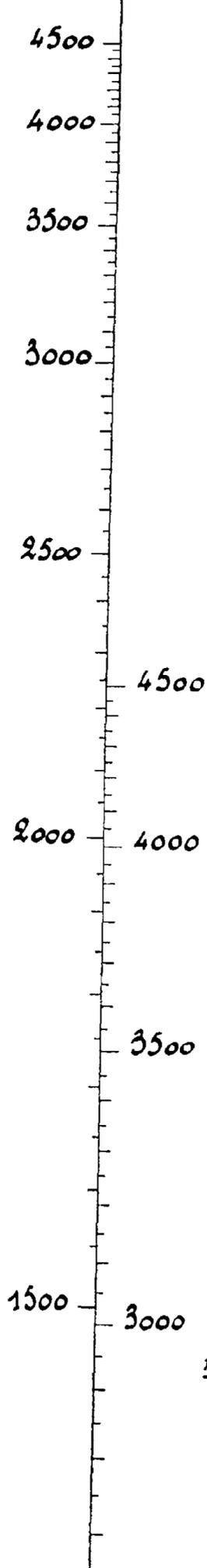
En raison de la faiblesse de la dissociation de l'azote, les chiffres donnés par le nomogramme correspondent à des pressions 1000 fois trop faibles; pour trouver la valeur correcte on devra donc multiplier par  $10^3$  les valeurs des pressions pour lesquelles on désire connaître la dissociation et prendre l'alignement en utilisant cette nouvelle valeur de la pression. Si l'alignement tombait hors du graphique, on pourrait cependant obtenir les nombres cherchés en multipliant la pression pour laquelle on cherche la dissociation par  $10^1$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{3-2n}$  de telle sorte que l'alignement tombe sur le graphique entre  $\tau = 5$  et  $\tau = 50$ ; on multiplierait ensuite la valeur trouvée pour  $\tau$  par  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , ...,  $10^{-n}$  (la valeur trouvée pour  $K_a$  serait trop grande de  $10^2$ ,  $10^4$ ,  $10^6$ , ...,  $10^{2n}$ , et  $\tau$  varie, pour ses faibles valeurs, comme la racine carrée de  $K_a$ ).



S<sub>2</sub>

T

N<sub>2</sub>

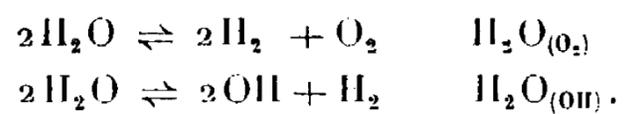


Pour l'AZOTE seulement.  
multiplier les pressions lues  
 par 10<sup>3</sup>

Type (2.-1)

PLANCHE 4 (*Annexe*).

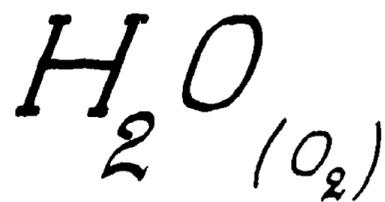
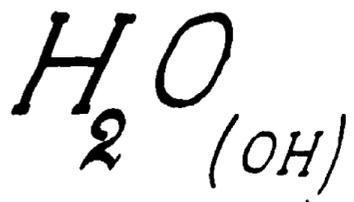
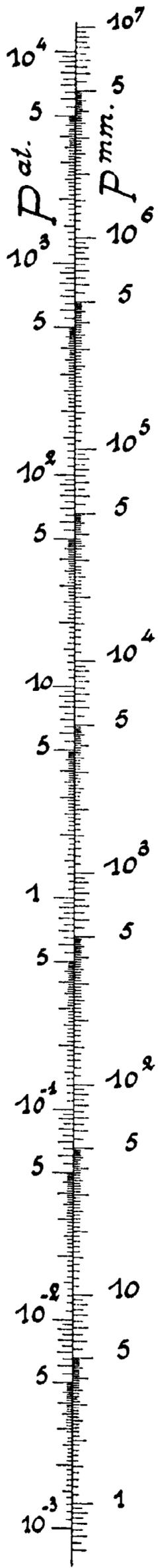
Nomogramme des deux dissociations de l'eau [Formules (30) et (31), p. 77]  
type (2, 1, -2)



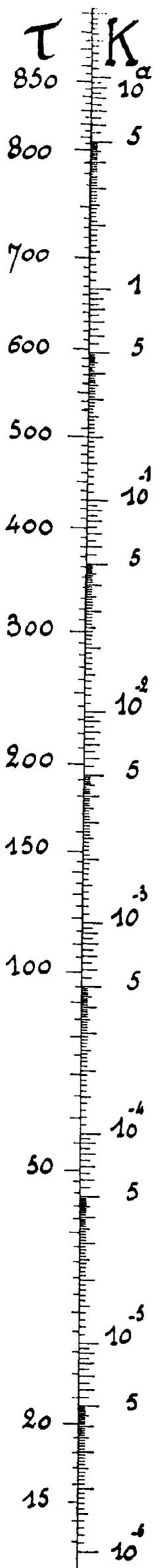
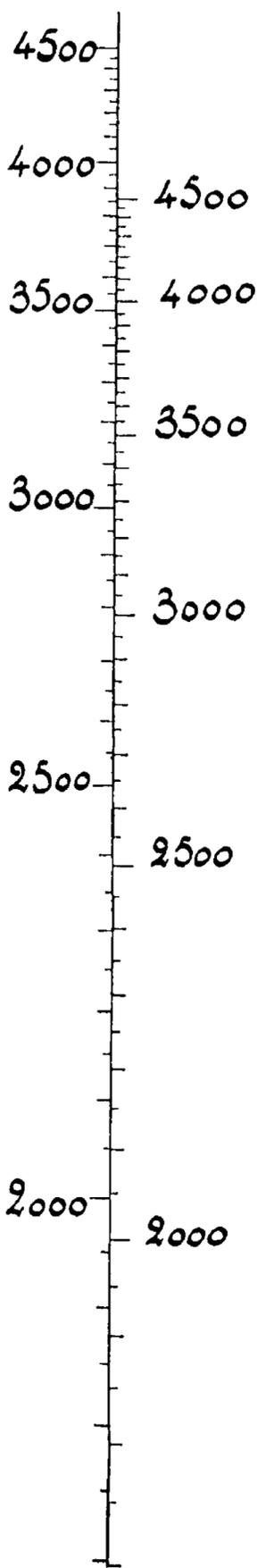
Pressions en atmosphères et millimètres de mercure.

Températures absolues.

Taux de dissociation  $\tau$  en millièmes;  $K_a$  : nombre abstrait.



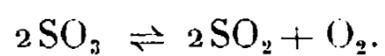
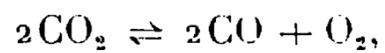
T



Type (2,1,-2)

PLANCHE 5 (*Annexe*).

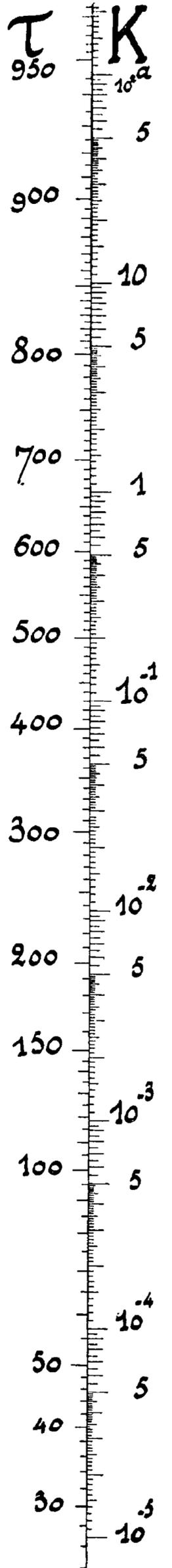
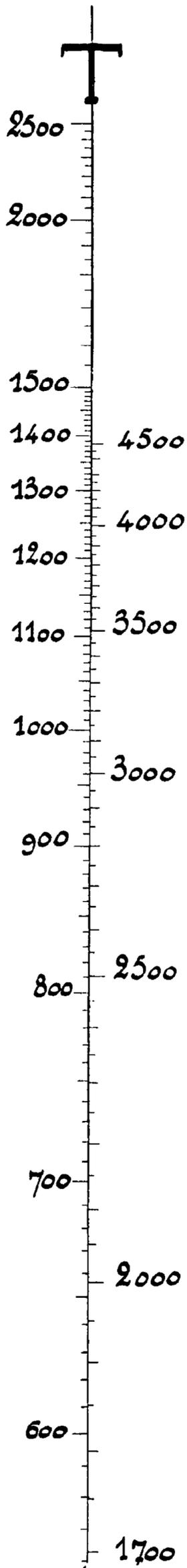
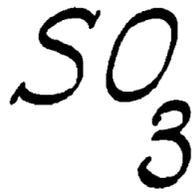
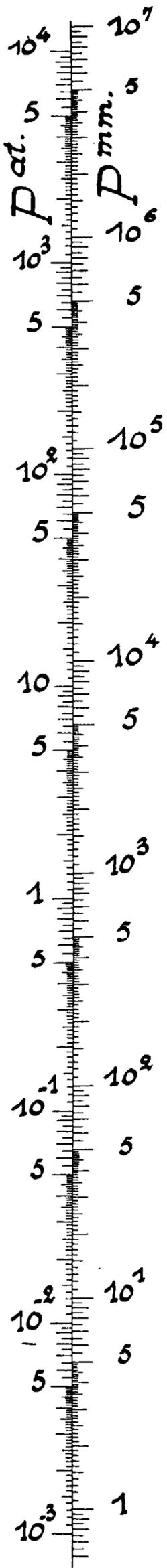
Nomogramme des dissociations du gaz carbonique et de l'anhydride sulfurique [Formules (38) et (35), p. 77 et 78], type (2, 1, - 2)



Pressions en atmosphères et millimètres de mercure.

Températures absolues.

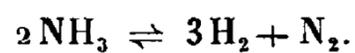
Taux de dissociation  $\tau$  en millièmes;  $K_a$  : nombre abstrait.



Type (2.1.-2).

PLANCHE 6 (*Annexe*).

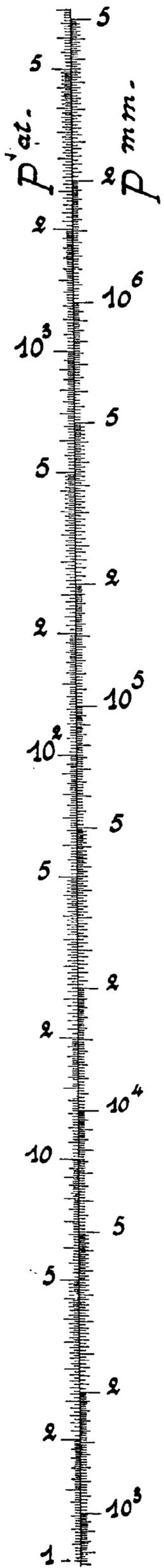
Nomogramme de la dissociation de l'ammoniac (Les gaz fournis étant supposés parfaits, il n'est pas tenu compte de leurs différentes fugacités) [Formule (42), p. 78], type (3, 1, - 2)



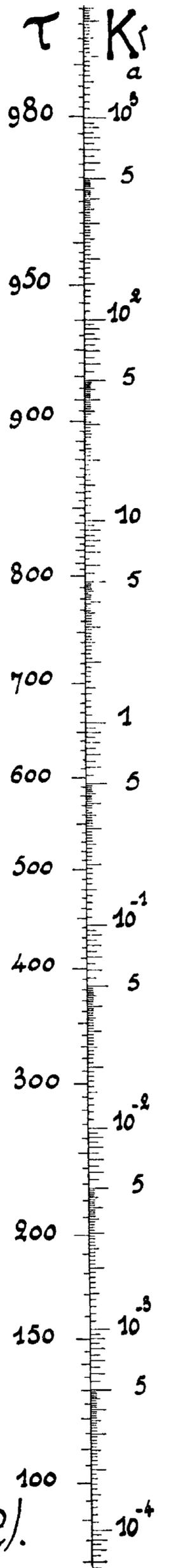
Pressions en atmosphères et millimètres de mercure.

Températures absolues.

Taux de dissociation en millièmes;  $K_a$  : nombre abstrait.



T



Type (3.1.-2).

3

PLANCHE 7 (*Annexe*).

Nomogramme de l'équation  $\frac{1}{e'} - \frac{1}{e} = \frac{2z}{1-z}$

[équation (128), page 34], pour la détermination de la coordonnée  $z$  d'un point d'un diagramme type (2, 1, -2), situé au voisinage du côté AB (pour l'exposé de la méthode, voir p. 13 et 25).

2

1

$e$

$$\frac{1}{e'} - \frac{1}{e} = \frac{2z}{1-z}$$

