Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 4

Artikel: Étude théorique des équilibres chimiques
Autor: Fliszár, Sándor
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738827

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

ÉTUDE THÉORIQUE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

PAR

Sándor FLISZÁR

(Ecole de Chimie de l'Université de Genève)

(Avec 2 fig.)

PREMIÈRE COMMUNICATION [1]

Introduction

Le présent mémoire comporte une étude des équilibres chimiques et a pour but de fournir des équations comparables à celles données par la Loi d'action des masses de Guldberg et Waage.

Cette étude est limitée pour l'instant aux systèmes $A + B \rightleftarrows AB$ et $A + B \rightleftarrows C + D$ et ceci dans le cas particulier où le nombre de chocs ($N_{indiff.}$) d'une espèce de molécules (par exemple A) avec des molécules qui ne donnent pas de réaction avec A est petit par rapport au nombre $N_{interr.}$ de chocs de molécules A avec leurs partenaires de réaction. Donc: $N_{indiff.} \ll N_{interr.}$. Le cas plus général, ne comportant pas cette limitation, sera l'objet d'une future étude.

Par les lignes suivantes, nous espérons transmettre quelques idées qui, bien qu'étant seulement des images approximatives, peuvent guider vers des conceptions concrètes.

Guldberg et Waage raisonnaient sur des grands systèmes, ainsi qu'on les réalise en pratique. Nous, par contre, considérons chaque système comme étant composé d'un nombre fini

[1] Communication à la SPHN, séance du 6 novembre 1958.

de petits systèmes, qui constitueraient en quelque sorte des unités. Notre étude porte particulièrement sur ces unités.

Ces petits systèmes sont considérés pareils entre eux, ils se comportent de même façon. Si, à un moment donné, tous les phénomènes s'arrêtaient dans le grand système envisagé, nous pourrions donner à chacun de ces petits systèmes sa part égale de chacun des constituants du système et, ce qui est important, sa part d'espace. On pourra dire que chacun de ces petits systèmes est à l'ensemble (c'est-à-dire au grand système) ce qu'une molécule est à un ensemble de molécules de même espèce.

Dans la première partie du présent travail, nous décrirons comment on interprétera ces petits systèmes quand les phénomènes (déplacement des molécules, collisions et réactions) ont naturellement lieu, et ceci dans le cas où le grand système se trouve en état d'équilibre.

Par la suite, le raisonnement portera essentiellement sur le volume attribué à une de ces unités et on calculera ce qui doit se passer à l'intérieur de cet espace pour que statistiquement nous apparaisse un état d'équilibre. Nous établirons un bilan pour les échanges de molécules entre l'espace attribué à un petit système et les espaces environnant celui-ci. Ainsi nous trouverons des relations générales entre diverses fonctions.

Dans la deuxième partie nous calculerons en détail ces fonctions et, dans la troisième partie, nous montrerons, dans deux cas particuliers, comment assembler ces fonctions sur le modèle des relations générales trouvées. Nous obtiendrons ainsi des équations d'état comparables à celles de Guldberg et Waage.

I

a) *Systèmes élémentaires.* — Considérons un système homogène $\mathfrak{S}$ et admettons qu'il se trouve à son état d'équilibre $\mathcal{E}$. Par homogène, nous entendons que les molécules de chaque espèce sont uniformément distribuées en $\mathfrak{S}$. Les facteurs déterminant $\mathcal{E}$ ne nous intéressent pas pour l'instant.

L'équilibre observé est celui de $\mathfrak{S}$; on ne saurait affirmer qu'il doit être le même pour n'importe quelle fraction de $\mathfrak{S}$. On demande pour quelle fraction de $\mathfrak{S}$ un équilibre $\mathcal{E}_v$ pourra

encore être considéré, même si — en respectant tous les facteurs jouant un rôle — $\mathcal{E}_V$ n'a pas finalement la même définition que l'équilibre $\mathcal{E}$ propre au système entier.

Ceci nous conduit à construire un nouveau modèle permettant d'étudier $\mathcal{E}_V$; le volume V de la fraction de $\mathcal{S}$ à laquelle s'applique $\mathcal{E}_V$ intervient dans cette étude. Précisons qu'à l'échelle d'une petite fraction de $\mathcal{S}$, $\mathcal{E}_V$ ne saurait être interprété comme un équilibre vrai, au sens classique du mot. Nous décrirons plus bas comment à cette échelle, et dans quelles conditions, la résultante d'une suite d'événements nous apparaîtra comme un équilibre. En disant brièvement qu'un petit système se trouve à l'équilibre $\mathcal{E}_V$ nous entendons dire que les événements se déroulant dans ce système ont une certaine résultante qui nous fait apparaître le système comme s'il était à l'équilibre.

Un système $\mathcal{S}$ est considéré comme un ensemble de systèmes s (appelés élémentaires) se trouvant à l'état $\mathcal{E}_V$. L'équilibre $\mathcal{E}$ de $\mathcal{S}$ est donné par l'ensemble des $\mathcal{E}_V$.

* * *

Soit $V_{\mathcal{S}}$ le volume de $\mathcal{S}$ et V le volume de s; le nombre des systèmes élémentaires contenus dans $\mathcal{S}$ sera

$$N = \frac{V_{\mathcal{S}}}{V} \longrightarrow V = \frac{V_{\mathcal{S}}}{N}$$

N sera toujours fini, car V ne peut tendre indéfiniment vers zéro; cela n'aurait en effet aucun sens de vouloir considérer un équilibre dans un système si petit qu'il ne puisse contenir une molécule. D'autre part $N \geqslant 1$, car nous considérons toujours $\mathcal{S}$ comme un ensemble des s. (En réalité $N = 1$ est une limite théorique car N est très grand si le $\mathcal{S}$ considéré est un système réalisé en pratique.)

* * *

Considérons un système s de volume V, se trouvant à un état d'équilibre $\mathcal{E}_V$. $\mathcal{S}$ étant admis homogène, les N systèmes s

sont admis égaux entre eux. Définir le point de vue selon lequel ces systèmes élémentaires sont considérés égaux entre eux, revient à définir $\mathcal{E}_V$.

En prenant pour V la valeur minimum possible, le nombre des molécules participant aux réactions peut être assez petit pour que nous ne puissions espérer, à un instant donné, voir les N systèmes s dans un même état, par exemple e_0, et que cet état e_0 ne varie pas dans le temps.

Par exemple, si e_0 est caractérisé par la présence dans V de a molécules A, b molécules B, etc., il se peut que tous les systèmes s observés à un même instant n'aient pas la même composition, donc ne se trouvent pas dans le même état e_0. On pourra donc à chaque instant trouver des systèmes élémentaires dans des états différents, e_0, e_1, e_2, etc. La réunion des N systèmes s aux différents états possibles doit reconstituer $\mathcal{S}$ et son équilibre $\mathcal{E}$. D'autre part, en définissant les N systèmes s comme étant égaux, ou mieux, comme ayant les mêmes propriétés et comportements, il doit exister parmi les états e_0, e_1, e_2, ... un état tel (disons e_0) que si tous les N systèmes se trouvaient à un instant donné au même état, la réunion des N systèmes reconstituerait $\mathcal{S}$ avec son équilibre $\mathcal{E}$. C'est le cas si chaque s change (ou peut changer) d'état dans le temps en passant successivement par les autres états possibles et en passant périodiquement par e_0.

Mais e_0 doit aussi représenter l'état moyen de s pour qu'on puisse dire que l'équilibre $\mathcal{E}_V$ de s est tel que l'ensemble des N équilibres $\mathcal{E}_V$ soit $\mathcal{E}$.

Ainsi, en résumant: Un système $\mathcal{S}$ en état d'équilibre $\mathcal{E}$ est supposé divisé en N petits systèmes s de volume V (minimum possible); ces N systèmes fluctuent chacun autour d'un état e_0, ce qui définit l'équilibre $\mathcal{E}_V$ de s; e_0 représente l'état moyen de s, tel que N systèmes s à l'état e_0 reconstituent $\mathcal{S}$ à l'équilibre $\mathcal{E}$.

b) *L'équilibre.* — Pour l'équilibre d'un système élémentaire, nous pouvons donner la définition classique en chimie, sous restriction toutefois de ne pas faire des observations instantanées: nous dirons qu'un système élémentaire est en équilibre si sa composition moyenne, prise dans un intervalle de

temps Δt assez grand, ne varie pas en faisant varier l'instant du début des observations. Δt aura la grandeur voulue pour que la résultante e_0 des différents états se présentant au cours de Δt soit telle que N systèmes s reconstitueraient S et son équilibre $\mathcal{E}$. Nous considérons chaque système élémentaire à l'état e_0 autour duquel il fluctue, et qui, en petit pour s, sera l'image de l'équilibre $\mathcal{E}$ de $\mathfrak{S}$. e_0 représente l'état moyen dans le temps d'un système élémentaire; d'autre part, e_0 représente également à chaque instant l'état moyen d'un s, cette moyenne-ci étant prise parmi les états des N systèmes s de $\mathfrak{S}$. Nous opérons donc statistiquement comme si chaque s se trouvait à un état d'équilibre vrai, représenté par e_0. Ainsi, une équation décrivant e_0 devient en définitive une équation d'équilibre. Les calculs porteront sur les conditions nécessaires pour que la composition de s ne varie pas dans le temps et auront la signification d'une moyenne prise sur un très grand nombre de systèmes s.

* * *

Considérons un système s de volume V lors d'une réaction faisant intervenir des molécules A, B, etc. Un certain nombre de ces molécules, provenant d'autres systèmes élémentaires, pénètre en V. Soit Φ_0 (flux) le nombre de molécules d'une espèce pénétrant en s dans l'unité de temps; pour distinguer entre les Φ_0 des différentes espèces on écrira Φ_{0_A}, Φ_{0_B}, etc.

Une partie des molécules ayant pénétré en V traversera le système s sans y réagir avec d'autres molécules. Φ_L (respectivement Φ_{L_A}, Φ_{L_B}, etc.) représentera le nombre de molécules d'une espèce quittant V en l'unité de temps. Ce nombre ne comprend que les molécules ayant appartenu à Φ_0.

$\Phi_R = \Phi_0 - \Phi_L$ exprime le nombre de molécules de l'espèce considérée retenues en V dans l'unité de temps. La rétention en V de molécules d'une espèce signifie une consommation de ces molécules avec formation des produits de réaction.

La réaction inverse, par contre, engendre la formation de ces espèces à partir des produits de réaction. Seules nous intéressent ici les molécules naissant en V (c'est-à-dire se formant en V) de l'espèce à laquelle se réfère Φ_0. E_0 exprime le nombre

de molécules d'une espèce naissant en V dans l'unité de temps. (Pour différentes espèces on distinguera E_{0_A}, E_{0_B}, etc.).

Ces molécules naissantes peuvent quitter V ou y être retenues en réagissant avec d'autres molécules. E_L (respectivement E_{LA}, E_{LB}, etc.) exprime le nombre des molécules ayant pris naissance en V et quittant *s* dans l'unité de temps. Donc $E_R = E_0 - E_L$ = nombre de molécules de l'espèce considérée retenues en V dans l'unité de temps.

L'équilibre de *s* (ou mieux: l'état statistiquement observé e_0) peut être exprimé de la façon suivante: le nombre des molécules d'une espèce pénétrant en V dans l'unité de temps est égal au nombre des molécules de la même espèce quittant V dans le même intervalle de temps. Donc:

$$\Phi_0 = \Phi_L + E_L$$

c'est-à-dire

$$\Phi_R = E_L .$$

Si, pour une réaction donnée, il y a lieu de considérer plusieurs sources E_0', E_0'', etc. d'une espèce de molécules, on a l'équation suivante:

$$\boxed{\Phi_R = \sum E_L} \qquad (1, 1)$$

* * *

Il convient de définir les fonctions:

$$f_R = \frac{E_R}{E_0} \qquad \text{et} \qquad f_L = \frac{E_L}{E_0}$$

pour une réaction évoluant dans un sens (par exemple $A + B \rightarrow C + D$) et des fonctions analogues g_L et g_R pour la réaction inverse ($C + D \rightarrow A + B$).

Il résulte immédiatement, étant donné $E_0 = E_L + E_R \neq 0$, que $f_L + f_R = 1$. En effet, $E_R = E_0 \cdot f_R$; $E_L = E_0 \cdot f_L$, d'où $E_R + E_L = E_0 = E_0 (f_R + f_L)$.

On verra par la suite que f_R (par exemple) se référant à l'espèce de molécules dont on considère E_0, est fonction à la fois de la concentration du corps avec lequel ces molécules (E_0)

peuvent réagir et de la grandeur du volume V. Les molécules constituant E_0 auront d'autant plus de chance de réagir dans le système s (c'est-à-dire de n'en pas sortir) que ce système est grand et que la concentration du partenaire de réaction est grande.

c) *Le volume V.* — Considérons une réaction $A + B \rightleftarrows AB$. La présence de molécules AB dans un système entraîne la coexistence des molécules A et B et donc de tous les éléments nécessaires à établir l'équilibre. Il suffira donc de connaître quel est le volume V tel que dans N systèmes de ce volume on puisse espérer rencontrer dans chacun un même nombre de molécules AB. On pourra ainsi considérer statistiquement pour chaque V un équilibre (l'état e_0), car si en V la réaction $AB \rightarrow A + B$ peut avoir lieu, de même la réaction inverse doit être possible. Suivant cette hypothèse, nous écrirons donc:

$$N \div \text{nombre de molécules AB dans } \mathcal{S},$$

ou encore $(V \div {}^1/_N)$

$$V \div \frac{1}{[AB]}.$$

II

a) *La réaction* $A + B \rightleftarrows AB$. — Pour l'équilibre de s, à chaque synthèse $A + B \rightarrow AB$ doit correspondre une dissociation $AB \rightarrow A + B$. Nous ne supposerons pas une source unique E_0 (de molécules A ou B) en s, mais autant de sources E_0', E_0'', etc. que nous admettons de synthèses. Ainsi, à Φ_R (de A ou B) correspond E_0'; mais une fraction de E_0', réagissant en s, donne E_R', auquel correspond E_0'', etc. Donc:

$$E_0' = \Phi_R \quad ; \quad E_R' = E_0' g_R$$

$$E_0'' = E_R' = E_0' g_R \; ; \quad E_R'' = E_0'' g_R = E_0' g_R^2$$

$$E_0''' = E_R'' = E_0' g_R^2 \; ; \quad \text{etc.}$$

En appelant E_0 la somme des émissions:

$$E_0 = E_0' + E_0'' + \ldots + E_0^n$$

on a

$$E_0 = E'_0 \sum_{i=0}^{i=n} g_R^i = \Phi_R \sum_{i=0}^{i=n} g_R^i = \Phi_R \frac{g_R^n - 1}{g_R - 1} \qquad (i = 0, 1, 2, ...)$$

c'est-à-dire, en prenant la limite pour $n \to \infty$, étant $0 < g_R < 1$,

$$E_0 = \Phi_R \frac{1}{1 - g_R} \qquad (1, 1\ bis)$$

En admettant que pour une température donnée la fraction de molécules AB se dissociant, par rapport au nombre de ces molécules présentes, est constante et en définissant

$$\boxed{V = \frac{a}{[AB]}} \qquad (1, 2)$$

(a = constante) on a E_0 = constante. a représente le nombre de molécules AB présentes en s et E_0 la fraction de a se décomposant par unité de temps.

L'équation 1,1 *bis* est bien une forme de la 1,1 car

$$\Phi_R = E_0 (1 - g_R) = E_0 g_L = E_L .$$

Note: La suite des événements $\Phi_R \to E'_0 \to E'_R \to E''_0 \to$ etc. demande un certain temps. Nous avons fait la somme E_0 en la définissant comme l'émission de molécules (A ou B) dans l'unité de temps, en considérant que chacun de ces événements, l'un succédant à un autre, provient d'une réaction ayant précédé celle qui a engendré l'autre. Donc, pendant l'équilibre, on les rencontre tous comme s'ils étaient simultanés.

b) *La réaction* $A + B \rightleftarrows C + D$. — On ne saurait définir ici V en fonction de la concentration de l'une des quatre espèces chimiques en réaction. On peut, par contre, considérer cette réaction comme se faisant par étapes: $A + B \rightleftarrows AB$ et $AB \rightleftarrows C + D$, où AB représente un composé intermédiaire hypothétique (ou à vie très courte) non identifiable analytiquement. La réaction peut alors être étudiée selon le schéma $A + B \rightleftarrows AB$, avec $V = \frac{a}{[AB]}$.

Le composé AB, bien que ne nous apparaissant pas comme tel, correspond à quelque chose de réel en tant que la formation de AB à partir de A + B se manifeste par la naissance de C + D et que la formation de AB à partir de C + D se manifeste par la naissance de A + B. La définition donnée pour V équivaut à dire que $E_{0A} = E_{0B} = E_{0C} = E_{0D} =$ constante. On retrouve, en effet, la même équation finale pour l'état e_0 représentant l'équilibre, soit à partir de cette dernière relation, soit à partir de $\Phi_R = \Sigma E_L$.

b') Equation initiale: $\Phi_{RA} = \Sigma E_{LA}$. On a en V des émissions de A de deux origines différentes:

I. (Tableau 1.) Des molécules C pénètrent en V (Φ_{0C}), réagissent avec des molécules D, d'où Φ_{RC} . Φ_{RC} donne des molécules A (et B), c'est-à-dire que Φ_{RC} est une source de molécules A (E'_{0A}). La fraction E'_{RA} de E'_{0A} engendre des molécules C (et D); il y a donc une source E'_{0C} qui se crée. E'_{0C} donne E'_{RC}, donc à nouveau des molécules A (et B) et ainsi de suite.

II. (Tableau 2.) Φ_{RA} engendre en V des molécules C (et D), d'où création d'une source de molécules C qui, par la fraction réagissant en *s*, donne des molécules A (et B), et ainsi de suite.

$$A + B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} C + D .$$

Tableau 1. Soient g_R la fonction de la réaction 1 et f_R la fonction de la réaction 2.

$$\left.\begin{aligned} E'_{0A} &= \Phi_{RC} \\ E'_{RA} &= E'_{0A}\, g_R \end{aligned}\right\} E'_{LA} = E'_{0A} - E'_{RA} = E'_{0A}(1 - g_R)$$

$$E'_{0C} = E'_{RA} = E'_{0A}\, g_R$$

$$E'_{RC} = E'_{0C}\, f_R = E'_{0A}\, f_R\, g_R$$

$$\left.\begin{aligned} E''_{0A} &= E'_{RC} = E'_{0A}\, f_R\, g_R \\ E''_{RA} &= E''_{0A}\, g_R = E'_{0A}\, f_R\, g_R^2 \end{aligned}\right\} E''_{LA} = E'_{0A}(1 - g_R)\, f_R\, g_R$$

$$E''_{0C} = E''_{RA} = E'_{0A}\, f_R\, g_R^2$$

$$E''_{RC} = E''_{0C} f_R = E'_{0A} f_R^2 g_R^2$$

$$\left.\begin{aligned} E'''_{0A} &= E''_{RC} = E'_{0A} f_R^2 g_R^2 \\ E'''_{RA} &= E'''_{0A} g_R = E'_{0A} f_R^2 g_R^3 \end{aligned}\right\} E'''_{LA} = E'_{0A}(1 - g_R) f_R^2 g_R^2$$

. . . . . .

Donc la somme Σ_{1L} des molécules A quittant V:

$$\sum\nolimits_{1L} = E'_{LA} + E''_{LA} + \ldots + E^n_{LA} = E'_{0A}(1 - g_R) \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i$$

($i = 0, 1, 2, \ldots$ entiers)

$$\sum\nolimits_{1L} = E'_{0A}(1 - g_R) \frac{(f_R g_R)^n - 1}{f_R g_R - 1} = \Phi_{RC}(1 - g_R) \frac{(f_R g_R)^n - 1}{f_R g_R - 1} .$$

Tableau 2.

$$E'_{0C} = \Phi_{RA}$$

$$E'_{RC} = E'_{0C} f_R = \Phi_{RA} f_R$$

$$\left.\begin{aligned} E'_{0A} &= E'_{RC} = \Phi_{RA} f_R \\ E'_{RA} &= E'_{0A} g_R = \Phi_{RA} f_R g_R \end{aligned}\right\} E'_{LA} = \Phi_{RA} \frac{(1 - g_R)}{g_R} f_R g_R$$

$$E''_{0C} = E'_{RA} = \Phi_{RA} f_R g_R$$

$$E''_{RC} = E''_{0C} f_R = \Phi_{RA} f_R^2 g_R$$

$$\left.\begin{aligned} E''_{0A} &= E''_{RC} = \Phi_{RA} f_R^2 g_R \\ E''_{RA} &= E''_{0A} g_R = \Phi_{RA} f_R^2 g_R^2 \end{aligned}\right\} E''_{LA} = \Phi_{RA} \frac{(1 - g_R)}{g_R} f_R^2 g_R^2$$

. . . . . .

(Les valeurs du deuxième tableau ne sauraient être comparées une à une à celles du premier tableau. Rappelons qu'il s'agit de phénomènes semblables, mais d'origines différentes.)

Pour les molécules A, provenant de cette source et quittant s dans l'unité de temps (note page 464), on a:

$$\sum\nolimits_{2L} = E'_{LA} + E''_{LA} + \ldots + E^n_{LA} = \Phi_{RA} \frac{1 - g_R}{g_R} \sum_{i=1}^{i=n} (f_R g_R)^i$$

$$\sum_{2L} = \Phi_{RA}(1 - g_R) f_R \frac{(f_R g_R)^n - 1}{f_R g_R - 1}.$$

En prenant pour Σ_{1L} et Σ_{2L} les limites pour $n \to \infty$, on a $(0 < g_R < 1;\ 0 < f_R < 1)$:

$$\sum E_{LA} = \lim_{n\to\infty} \sum_{1L} + \lim_{n\to\infty} \sum_{2L} =$$

$$= \Phi_{RC}(1 - g_R) \frac{1}{1 - f_R g_R} + \Phi_{RA}(1 - g_R) \frac{f_R}{1 - f_R g_R}.$$

Mais $\Sigma E_{LA} = \Phi_{RA}$, alors:

$$\Phi_{RA}(1 - f_R) = \Phi_{RC}(1 - g_R)$$

c'est-à-dire

$$\boxed{\Phi_{RA} f_L = \Phi_{RC} g_L} \qquad (1, 3)$$

b'') En partant de $E_{0A} = E_{0B} = E_{0C} = E_{0D}$, il suffit de reprendre les valeurs des tableaux 1 et 2 et de calculer:

$$\sum_{10} = E'_{0A} + E''_{0A} + \ldots + E^n_{0A} = E'_{0A} \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i =$$

$$= \Phi_{RC} \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i$$

et la valeur correspondante

$$\sum_{20} = \Phi_{RA} f_R \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i.$$

Alors

$$E_{0A} = \sum_{10} + \sum_{20} = \Phi_{RC} \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i + \Phi_{RA} f_R \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i.$$

De façon analogue, on trouve pour l'émission totale de molécules C, c'est-à-dire E_{0C}:

$$E_{0C} = \Phi_{RA} \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i + \Phi_{RC} g_R \sum_{i=0}^{i=n} (f_R g_R)^i.$$

En posant $E_{0A} = E_{0C}$ on retrouve finalement $\Phi_{RA} f_L = \Phi_{RC} g_L$. On calcule également $\frac{\Sigma E_{LA}}{E_0} = g_L$. En introduisant

cette valeur, l'équation d'équilibre (page 467) peut aussi s'écrire:

$$E_0 (1 - f_R g_R) = \Phi_{RC} + \Phi_{RA} f_R .$$

Ici aussi on aura E_0 = constante pour $V = \frac{a}{[AB]}$ avec a constante; on note que suivant la valeur que nous donnons à a, nous considérons soit le volume d'un système élémentaire s, soit un multiple entier de celui-ci.

III

Les fonctions Φ_R et E_R représentent des nombres de molécules ayant réagi avec leur partenaire de réaction. Nous désirons ici obtenir une relation en fonction du nombre de collisions entre les molécules de différentes espèces. La réaction du type $A + B \rightleftarrows AB$ sert de modèle, les réactions plus compliquées pouvant être ramenées à ce type de réaction.

Désignons par Φ^*_{RA} le nombre de chocs (efficaces et inefficaces, c'est-à-dire respectivement, aboutissant à une réaction entre les molécules en collision, ou n'y aboutissant pas) entre des molécules A traversant V et des molécules B. Φ^*_{RA} ne se réfère qu'aux molécules ayant appartenu à Φ_{0A} et à leur première collision avec une molécule B.

Une molécule A ayant heurté une première fois une molécule B (cette collision étant comprise dans Φ^*_{RA}) et n'ayant pas réagi avec celle-ci (choc inefficace), peut par la suite entrer à nouveau dans V en collision avec des molécules B. Ces nouveaux chocs ne seront pas comptés dans Φ^*_{RA}. Nous considérons que les chocs inefficaces conduisent à la formation d'une source $E_0^{ind.}$ (induite) de molécules A et B qu'il faut considérer à côté de E_0.

On peut donner, en résumé, le schéma suivant (pour les molécules A ou B):

$$\Phi^*_R = \frac{1}{m} \Phi^*_R + \frac{m-1}{m} \Phi^*_R$$

chocs efficaces chocs inefficaces
↓
source de molécules A et B
$E_0^{ind.}$

Les molécules provenant de E_0^{ind} vont à leur tour heurter des molécules du partenaire de réaction: ici aussi une fraction des collisions sera efficace, l'autre inefficace. Cette dernière fraction constituera à son tour une source $E_0^{\prime ind}$, et ainsi de suite.

$$E_0^{ind} \rightarrow E_R^{ind} \rightarrow \underset{\text{ch. ef.}}{\frac{1}{m} E_R^{ind}} + \underset{\text{ch. inef.}}{\frac{m-1}{m} E_R^{ind}} \rightarrow E_0^{\prime ind} \rightarrow E_R^{\prime ind} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{1}{m} E_R^{\prime ind} + \frac{m-1}{m} E_R^{\prime ind} \rightarrow E_0^{\prime\prime ind} \rightarrow \ldots\ldots$$

f_L^* est le rapport entre le nombre de molécules traversant V en ne heurtant aucune molécule du partenaire de réaction et le nombre de molécules constituant la source qui a engendré ces molécules.

f_R^* est le rapport entre le nombre de molécules entrant en collision avec le partenaire de réaction (indifféremment si ces collisions sont efficaces ou non) et le nombre de molécules constituant la source qui a engendré ces molécules. Par la suite nous connaîtrons les relations entre f_L^* et f_L d'une part, et f_R^* et f_R, d'autre part.

Tableau 3.

$$E_0^{ind} = \frac{m-1}{m} \Phi_R^*$$

$$E_R^{ind} = E_0^{ind} f_R^*$$

$$E_0^{\prime ind} = \frac{m-1}{m} E_R^{ind} = \frac{m-1}{m} E_0^{ind} f_R^*$$

$$E_R^{\prime ind} = E_0^{\prime ind} f_R^* = \frac{m-1}{m} E_0^{ind} f_R^{*2}$$

$$E_0^{\prime\prime ind} = \frac{m-1}{m} E_R^{\prime} = \left(\frac{m-1}{m}\right)^2 E_0^{ind} f_R^{*2}$$

$$E_R^{\prime\prime ind} = E_0^{\prime\prime ind} f_R^* = \left(\frac{m-1}{m}\right)^2 E_0^{ind} f_R^{*3}$$

. . . . . .

Tableau 3 bis.

$$E_{Reff}^{ind} = \frac{1}{m} E_R^{ind} = \frac{1}{m} E_0^{ind} f_R^*$$

$$E'^{\,ind}_{R\,eff} = \frac{1}{m} E'_{R}{}^{ind} = \frac{1}{m} \cdot \frac{m-1}{m} E_{0}{}^{ind} f_{R}^{*2}$$

$$E''^{\,ind}_{R\,eff} = \frac{1}{m} E''_{R}{}^{ind} = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{m-1}{m}\right)^{2} E_{0}{}^{ind} f_{R}^{*3}$$

. . . . . .

Chaque collision efficace conduit à une réaction. Le nombre de chocs efficaces est donc égal au nombre des molécules d'une espèce (par exemple A) retenues en V. Toutes les molécules ayant appartenu à l'origine à l'ensemble Φ_0 (Φ_{0A} si on considère les molécules A) et retenues en V sont comprises dans la somme $\Sigma\Phi_R$.

On a pour les molécules provenant de $E_0{}^{ind}$:

$$\sum E_{R\,eff}^{ind} = E_{R\,eff}^{ind} + E'^{\,ind}_{R\,eff} + E''^{\,ind}_{R\,eff} + \ldots + E^{n\,ind}_{R\,eff} =$$

$$= \lim_{n\to\infty} \frac{E_0{}^{ind}}{m} f_R^* \sum_{i=0}^{i=n} \left[\frac{m-1}{m} \cdot f_R^*\right]^i = E_0{}^{ind} \frac{f_R^*}{m-(m-1) f_R^*} \cdot$$

En substituant dans cette dernière équation $E_0{}^{ind} = \frac{m-1}{m} \Phi_R^*$ on obtient:

$$\sum E_{R\,eff}^{ind} = \frac{m-1}{m} \Phi_R^* \cdot \frac{f_R^*}{m-(m-1) f_R^*} \cdot$$

Il en résulte pour $\Sigma\Phi_R$:

$$\sum \Phi_R = \frac{1}{m} \Phi_R^* + \sum E_{R\,eff}^{ind} = \Phi_R^* \frac{1}{m-(m-1) f_R^*} \cdot \qquad (1, 4)$$

Nous appliquons maintenant le même raisonnement pour calculer ΣE_L à partir de E_0, réelle source de molécules A et B dans le système élémentaire. Il suffit de reprendre le tableau 3 en lisant E_0 au lieu de $E_0{}^{ind}$ et E_R au lieu de $E_R{}^{ind}$. On obtient ainsi le tableau 4:

Tableau 4.

$$E_L = E_0 f_L^*$$

$$E'_L = E'_0 f_L^* = \frac{m-1}{m} E_0 f_R^* f_L^*$$

$$E''_L = E''_0 f_L^* = \left(\frac{m-1}{m}\right)^2 E_0 f_R^{*2} f_L^*$$

. . . . . .

Alors

$$\sum E_L = E_L + E'_L + E''_L + \ldots + E^n_L =$$

$$= \lim_{n\to\infty} E_0 f^*_L \sum_{i=0}^{i=n} \left[\frac{m-1}{m} f^*_R\right]^i = E_0 f^*_L \frac{m}{m-(m-1) f^*_R} \cdot \qquad (1, 5)$$

Cette dernière équation donne avec les équations (1, 1) et (1, 4):

$$\boxed{\Phi^*_R = m E_0 f^*_L \cdot} \qquad (1, 6)$$

En comparant l'équation (1, 5) avec l'équation équivalente $\Sigma E_L = E_0 f_L$, il résulte ($f^*_L + f^*_R = 1$):

$$f_L = f^*_L \frac{m}{1 + (m-1) f^*_L} \cdot$$

Observons enfin que, suivant la définition donnée:

$$\frac{1}{m} = \frac{\text{nombre de chocs efficaces}}{\text{nombre total des chocs}},$$

$\frac{1}{m}$ représente le facteur de Boltzmann $e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}$.

Deuxième Partie.

Nous nous proposons de calculer ici les différentes fonctions (f^*_R, Φ^*_R, etc.) décrites au cours de la première partie de ce travail. Nous introduisons les hypothèses suivantes:

1° Le nombre de molécules d'une espèce, traversant V, qui (en un point donné) entrent en collision par unité de chemin parcouru est proportionnel au nombre de molécules arrivant en ce point et à la concentration du partenaire de réaction;

2° Nous supposons pour s une symmétrie sphérique.

I

Calcul de $E_L = E_0 f_L^*$.

Suivant l'hypothèse 1, on a pour une émission $E_{0A}(P, \theta)$ naissant en un point P de s et suivant un chemin λ (fonction de θ):

$$-\frac{d\,E_{LA}(P, \theta)}{d\,\lambda} = k\,[B]\,E_{LA}\,.$$

Il en résulte immédiatement:

$$E_{LA}(P, \theta) = E_{0A}\,e^{-k[B]\lambda}\,. \qquad (2, 1)$$

[B] représente la concentration du partenaire de réaction, k le nombre de molécules A rencontrant des molécules B dans l'unité de chemin avec [B] et E_{LA} unitaires.

Spécifions bien que $E_{LA} = E_0 f_L^*$ ne comprend que les molécules provenant de E_0 et traversant V sans entrer en

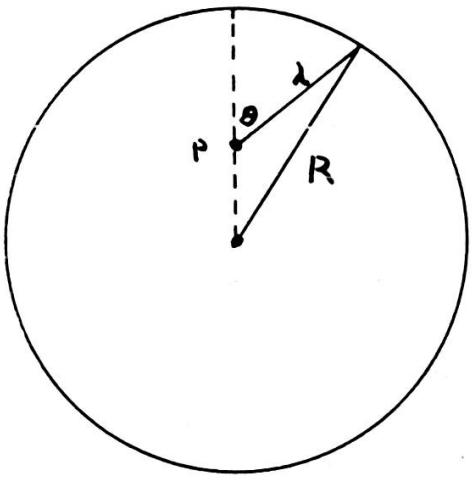

Fig. 1.

collision avec des molécules B. E_{LA} ne comprend donc pas les molécules provenant de chocs inefficaces.

$E_{LA}(P, \theta)$ représente la valeur de E_{LA} pour une émission ayant lieu en P et suivant un angle compris entre Ω et $\Omega + d\Omega$. En admettant que toutes les directions sont également pro-

bables, nous obtenons une valeur moyenne $E_{LA}(P)$, fonction de E_{0A} naissant en P:

$$E_{LA}(P) = \frac{\int_0^{4\pi} E_{LA}(P, \theta)\, d\Omega}{\int_0^{4\pi} d\Omega} \qquad (2, 2)$$

Chaque point de s ayant égale probabilité d'engendrer E_{0A} (homogénéité de $\mathcal{S}$), nous calculons, en intégrant suivant ρ, la valeur moyenne E_{LA}, pour E_{0A} naissant en n'importe quel point de V:

$$E_{LA} = \frac{\int_0^{V} E_{LA}(P)\, dV}{\int_0^{V} dV} = \frac{\int_0^{V} dV \int_0^{4\pi} E_{LA}(P, \theta)\, d\Omega}{\int_0^{V} dV \int_0^{4\pi} d\Omega} \qquad (2, 3)$$

a) *Calcul de* $E_{LA}(P)$.

D'après les équations (2, 1) et (2, 2) on a ($k' = k[B]$)

$$E_{LA}(P) = \frac{\int_0^{4\pi} E_{0A}\, e^{-k'\lambda}\, d\Omega}{\int_0^{4\pi} d\Omega}. \qquad (2, 4)$$

D'après la figure 1: $\lambda = -\rho \cos\theta + \sqrt{\rho^2 \cos^2\theta + R^2 - \rho^2}$ (seul signe + car $\lambda \geqslant 0$).

En substituant $(R^2 - \rho^2)\, k'^2 = \beta$ et $k'\rho \cos\theta = x$, l'exposant $-k'\lambda$ devient $x - \sqrt{x^2 + \beta}$.

En introduisant encore $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, l'équation (2, 4) devient ($dx = -k'\rho \sin\theta d\theta$):

$$E_{LA}(P) = \frac{-\frac{2\pi}{k'\rho} \int_{+k'\rho}^{-k'\rho} E_{0A}\, e^{x-\sqrt{x^2+\beta}}\, dx}{2\pi \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta} = -\frac{E_{0A}}{2k'\rho} \int_{+k'\rho}^{-k'\rho} e^{x-\sqrt{x^2+\beta}}\, dx.$$

En posant $z = x - \sqrt{x^2 + \beta}$ on obtient:

$$E_{LA}(P) = -\frac{E_{0A}}{2\,k'\,\rho} \int_{z_1=-k'(R-\rho)}^{z_2=-k'(R+\rho)} e^z \frac{z^2 + \beta}{2\,z^2}\, dz$$

et, en intégrant:

$$E_{LA}(P) = -\frac{E_{0A}}{4\,k'\,\rho} e^z \Big|_{z_1}^{z_2} + \frac{E_{0A}\,\beta}{4\,k'\,\rho} \frac{e^z}{z} \Big|_{z_1}^{z_2} -$$

$$-\frac{E_{0A}\,\beta}{4\,k'\,\rho}\, l\,n\, z \Big|_{z_1}^{z_2} + \frac{E_{0A}\,\beta}{4\,k'\,\rho} \left(\frac{z}{1\,!} + \frac{z^2}{2 \cdot 2\,!} + \frac{z^3}{3 \cdot 3\,!} + \cdots \right) \Big|_{z_1}^{z_2} . \qquad (2, 5)$$

b) *Calcul de* E_{LA}.

En appelant $R - \rho = y$ et $R + \rho = x$, il résulte

$$z_1 = -k'(R - \rho) = -k'\,y$$

et

$$z_2 = -k'(R + \rho) = -k'\,x\,.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation pour E_{LA} (2, 3):

$$E_{LA} = \frac{\int_0^V E_{LA}(P)\, d\,V}{\int_0^V d\,V} = \frac{4\,\pi \int_0^R E_{LA}(P)\, \rho^2\, d\,\rho}{4/3\,\pi\, R^3} = \frac{3}{R^3} \int_0^R E_{LA}(P)\, \rho^2\, d\,\rho \quad ,$$

cette dernière devient, avec l'équation (2, 5):

$$E_{LA} = \frac{3\,E_{0A}}{4\,R^3\,k'} \cdot I \qquad (2, 6)$$

où I possède la valeur suivante:

$$I = -\int_R^{2R} e^{-k'x}\,(x - R)\, dx + \int_R^0 e^{-k'y}\,(y - R)\, dy -$$

$$-k' \int_R^{2R} e^{-k'x}\,(x - R)\,(2\,R - x)\, dx + k' \int_R^0 e^{-k'y}\,(y - R)\,(2\,R - y)\, dy -$$

$$-k'^2 \int_R^{2R} l\,n\,x \cdot (x - R)\,(2\,R - x)\, x\, dx +$$

$$+ k'^2 \int_R^0 l\,n\,y \cdot (y - R)\,(2\,R - y)\, y\, dy -$$

$$- k'^2 \int_{R}^{2R} \left(- \frac{k' x}{1!} + \frac{k'^2 x^2}{2 \cdot 2!} - \frac{k'^3 x^3}{3 \cdot 3!} + \cdots \right) (x - R)(2R - x)\, x\, dx +$$

$$+ k'^2 \int_{R}^{0} \left(- \frac{k' y}{1!} + \frac{k'^2 y^2}{2 \cdot 2!} - \frac{k'^3 y^3}{3 \cdot 3!} + \cdots \right) (y - R)(2R - y)\, y\, dy \quad .$$

En observant les limites d'intégration, on voit que cette intégrale peut être exprimée de la façon suivante:

$$- I = \int_{0}^{2R} e^{-k'x} (x - R)\, dx + k' \int_{0}^{2R} e^{-k'x} (x - R)(2R - x)\, dx +$$

$$+ k'^2 \int_{0}^{2R} l n\, x \cdot (x - R)(2R - x)\, x\, dx +$$

$$+ k'^2 \int_{0}^{2R} \left(- \frac{k' x}{1!} + \frac{k'^2 x^2}{2 \cdot 2!} - \frac{k'^3 x^3}{3 \cdot 3!} + \cdots \right) (x - R)(2R - x)\, x\, dx \quad .$$

En exprimant les termes du deuxième membre de cette dernière équation dans leur ordre par I_1, I_2, I_3, I_4, de façon que $- I = I_1 + I_2 + I_3 + I_4$, nous obtenons les valeurs suivantes:

$$I_1 = - \frac{e^{-k'x}}{k'^2} (k' x + 1) \Big|_0^{2R} + R \frac{e^{-k'x}}{k'} \Big|_0^{2R} =$$

$$= - \frac{e^{-2k'R}}{k'^2} (2 k' R + 1) + \frac{1}{k'^2} + R \frac{e^{-2k'R}}{k'} - \frac{R}{k'}$$

$$I_2 = - 3 k' R \frac{e^{-k'x}}{k'^2} (k' x + 1) \Big|_0^{2R} + 2 R^2 e^{-k'x} \Big|_0^{2R} +$$

$$+ e^{-k'x} x^2 \Big|_0^{2R} + \frac{2}{k'^2} e^{-k'x} (k' x + 1) \Big|_0^{2R} =$$

$$= - \frac{3 R e^{-2k'R}}{k'} (2 k' R + 1) + \frac{3 R}{k'} + 2 R^2 e^{-2k'R} -$$

$$- 2 R^2 + 4 R^2 e^{-2k'R} + \frac{2}{k'} e^{-2k'R} (2 k' R + 1) - \frac{2}{k'^2}$$

$$I_3 = - 2 k'^2 R^2 \left| \frac{x^2}{2} l n\, x - \frac{x^2}{2^2} \right|_0^{2R} + 3 k'^2 R \left| \frac{x^3}{3} l n\, x - \frac{x^3}{3^2} \right|_0^{2R} -$$

$$- k'^2 \left| \frac{x^4}{4} l n\, x - \frac{x^4}{4^2} \right|_0^{2R} = \frac{k'^2 R^4}{3}$$

$$I_4 = \quad 3 k'^2 R \left[- \frac{k' x^4}{4 \cdot 1!} + \frac{k'^2 x^5}{2 \cdot 5 \cdot 2!} - \frac{k'^3 x^6}{3 \cdot 6 \cdot 3!} + \cdots \right]_0^{2R} -$$

$$- 2\,k'^2\,R^2 \left[- \frac{k'\,x^3}{3 \cdot 1\,!} + \frac{k'^2\,x^4}{2 \cdot 4 \cdot 2\,!} - \frac{k'^3\,x^5}{3 \cdot 5 \cdot 3\,!} + \cdots \right]_0^{2R} -$$

$$- k'^2 \left[- \frac{k'\,x^5}{5 \cdot 1\,!} + \frac{k'^2\,x^6}{2 \cdot 6 \cdot 2\,!} - \frac{k'^3\,x^7}{3 \cdot 7 \cdot 3\,!} + \cdots \right]_0^{2R} =$$

$$= k'^3\,R^5 \left[\frac{2^4}{1 \cdot 3 \cdot 1\,!} - \frac{3 \cdot 2^4}{1 \cdot 4 \cdot 1\,!} + \frac{2 \cdot 2^4}{1 \cdot 5 \cdot 1\,!} \right] -$$

$$- k'^4\,R^6 \left[\frac{2^5}{2 \cdot 4 \cdot 2\,!} - \frac{3 \cdot 2^5}{2 \cdot 5 \cdot 2\,!} + \frac{2 \cdot 2^5}{2 \cdot 6 \cdot 2\,!} \right] +$$

$$+ k'^5\,R^7 \left[\frac{2^6}{3 \cdot 5 \cdot 3\,!} - \frac{3 \cdot 2^6}{3 \cdot 6 \cdot 3\,!} + \frac{2 \cdot 2^6}{3 \cdot 7 \cdot 3\,!} \right] + \cdots$$

On trouve ainsi $I = -(I_1 + I_2 + I_3 + I_4)$ en développant $e^{-2k'R}$ en série:

$$I = \frac{4}{3}\,k'\,R^3 - k'^2\,R^4 + k'^3\,R^5 \left(\frac{2^5}{5\,!} - \frac{2^4}{1 \cdot 3 \cdot 1\,!} + \right.$$

$$\left. + \frac{3 \cdot 2^4}{1 \cdot 4 \cdot 1\,!} - \frac{2 \cdot 2^4}{1 \cdot 5 \cdot 1\,!} \right) -$$

$$- k'^4\,R^6 \left(\frac{2^6}{6\,!} - \frac{2^5}{2 \cdot 4 \cdot 2\,!} + \frac{3 \cdot 2^5}{2 \cdot 5 \cdot 2\,!} - \frac{2 \cdot 2^5}{2 \cdot 6 \cdot 2\,!} \right) +$$

$$+ k'^5\,R^7 \left(\frac{2^7}{7\,!} - \frac{2^6}{3 \cdot 5 \cdot 3\,!} + \frac{3 \cdot 2^6}{3 \cdot 6 \cdot 3\,!} - \frac{2 \cdot 2^6}{3 \cdot 7 \cdot 3\,!} \right) + \cdots$$

Enfin, en appliquant l'équation (2, 6), on trouve E_{LA}:

$$E_{LA} = E_{0A} \left[1 - \frac{3}{4}\,k'\,R + k'^2\,R^2\,\frac{3}{4} \left(\frac{2^5}{5\,!} - \frac{2^4}{1 \cdot 3 \cdot 1} + \right. \right.$$

$$\left. + \frac{3 \cdot 2^4}{1 \cdot 4 \cdot 1} - \frac{2 \cdot 2^4}{1 \cdot 5 \cdot 1} \right) -$$

$$\left. - k'^3\,R^3\,\frac{3}{4} \left(\frac{2^6}{6\,!} - \frac{2^5}{2 \cdot 4 \cdot 2\,!} + \frac{3 \cdot 2^5}{2 \cdot 5 \cdot 2\,!} - \frac{2 \cdot 2^5}{2 \cdot 6 \cdot 2\,!} \right) + \cdots \right]$$

En associant à chaque terme en $k'^n\,R^n$ un facteur F_n représentant le coefficient numérique et en introduisant $k' = k\,[B]$, nous écrirons donc:

$$\boxed{E_{LA} = E_{0A} \left(1 - \frac{3}{4}\,k\,[B]\,R + F_2\,k^2\,[B]^2\,R^2 - F_3\,k^3\,[B]^3\,R^3 + \cdots \right).} \qquad (2, 7)$$

On peut facilement calculer autant de coefficients F que l'on désire. En particulier, on a:

$$F_2 = \frac{2}{5}\ ;\ F_3 = \frac{1}{6}\ ;\ F_4 = \frac{2}{35}\ ;\ \ldots\ ;\ F_n = 3\,(-2)^n \frac{n+2}{(n+3)\,!}\,.$$

Observons incidemment que $\frac{3}{4}$ R représente le chemin moyen $\bar{\bar{\lambda}}$ qu'une molécule naissant en un point quelconque de s pourrait parcourir, suivant n'importe quelle direction, avant de quitter V; c'est-à-dire on calcule que

$$\bar{\bar{\lambda}} = \frac{\int_0^V d\,V \int_0^{4\pi} \lambda\,(P,\,\theta)\,d\,\Omega}{\int_0^V d\,V \int_0^{4\pi} d\,\Omega} = \frac{3}{4}\,R\,.$$

Ceci permettrait dans certains cas ($k\,[B]\,R$ suffisamment petit) de considérer la valeur approchée:

$$E_{LA} \simeq E_{0A}\,e^{-k[B]\bar{\bar{\lambda}}} = E_{0A}\,e^{-k[B]\frac{3}{4}R}\,.$$

II

Calcul de Φ^*_{RA}.

On calcule d'abord Φ^*_{LA} et trouve ensuite $\Phi^*_{RA} = \Phi_{0A} - \Phi^*_{LA}$. Suivant la théorie cinétique, le nombre de molécules d'une espèce (A) pénétrant dans l'unité de temps dans une sphère de rayon R vaut:

$$\Phi_{0A} = \frac{1}{d\,t}\cdot\frac{[A]}{6}\,d\,V = \frac{1}{6}[A]\cdot 4\,\pi\,R^2\,\frac{d\,R}{dt} = \frac{2}{3}\,\pi\,[A]\,R^2\,v\left(v = \frac{d\,R}{dt}\right).$$

Pour un élément de surface ΔS de la sphère, on a:

$$\Phi_{0A}\,(\Delta\,S) = \Phi_{0A}\,\frac{\Delta\,S}{4\,\pi\,R^2} = \frac{1}{6}\,[A]\,\Delta\,S\,v\,.$$

$\Phi_{0A}\,(\Delta S)$ représente donc le nombre de molécules A pénétrant en s en traversant ΔS dans l'unité de temps. Suivant l'hypothèse (1), on aura donc:

$$\Phi^*_{LA}\,(\Delta\,S,\,\theta) = \Phi_{0A}\,(\Delta\,S)\,e^{-k[B]\lambda} = \frac{[A]}{6}\,\Delta\,S\,v\cdot e^{-k[B]\lambda}$$

$\Phi^*_{LA}(\Delta S, \theta)$ est fonction de λ, donc de θ (fig. 2), et représente la fraction de molécules ayant appartenu à $\Phi_{0A}(\Delta S)$ quittant s après l'avoir traversé en suivant λ sans rencontrer de molécules B.

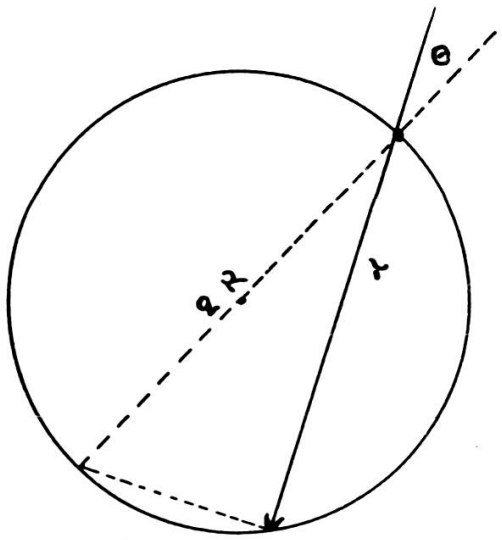

Fig. 2.

Pour un angle d'incidence (en ΔS) quelconque, chaque angle étant également probable, on trouve:

$$\Phi^*_{LA}(\Delta S) = \frac{\int_0^\pi \Phi^*_{LA}(\Delta S, \theta)\, d\Omega}{\int_0^\pi d\Omega} = \frac{\int_0^\pi \frac{[A]}{6} \Delta S\, v \cdot e^{-k[B]\lambda}\, d\Omega}{\int_0^\pi d\Omega}$$

c'est-à-dire ($\lambda = 2R \cos\theta$):

$$\Phi^*_{LA}(\Delta S) = \frac{v}{6}[A]\Delta S \frac{\int_0^{\pi/2} e^{-k[B]2R\cos\theta}\, 2\pi \sin\theta\, d\theta}{2\pi \int_0^{\pi/2} \sin\theta\, d\theta} =$$

$$= \frac{v[A]\Delta S}{12\, k[B]R} e^{-k[B]2R\cos\theta} \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{v[A]\Delta S}{12\, k[B]R}\left(1 - e^{-k[B]2R}\right).$$

Φ^*_{LA} (ΔS) représente la contribution de l'élément de surface unitaire ΔS au Φ^*_{LA} cherché. Chaque ΔS possédant le même poids, on trouve pour la surface $S = 4\pi R^2$ de s:

$$\Phi^*_{LA} = \Phi^*_{LA}(\Delta S)\frac{4\pi R^2}{\Delta S}.$$

Il en résulte que

$$\Phi^*_{LA} = \frac{\varrho[A]\pi R}{3k[B]}\left(1 - e^{-k[B]2R}\right).$$

En développant l'exponentielle en série, on obtient:

$$\Phi^*_{LA} = \frac{2}{3}\varrho[A]\pi R^2\left(1 - \frac{2k[B]R}{2!} + \frac{2^2k^2[B]^2R^2}{3!} - \cdots\right)$$

Mais, suivant la théorie cinétique:

$$\frac{2}{3}\varrho[A]\pi R^2 = \frac{[A]}{6}\varrho \cdot 4\pi R^2 = \Phi_{0A}.$$

On trouve ainsi finalement:

$$\boxed{\Phi^*_{RA} = \frac{2}{3}\varrho k\pi[A][B]R^3\left(1 - \frac{2^2k[B]R}{3!} + \frac{2^3k^2[B]^2R^2}{4!} - \cdots\right)} \quad (2,8)$$

* * *

Au cours de ce chapitre, nous avons calculé les fonctions:

1) $E_{LA} = E(E_0, V, [B])$, donc, d'une façon générale:

$$f^*_L = \frac{E_L}{E_0} = 1 - \frac{3}{4}k[B]R + F_2k^2[B]^2R^2 - F_3k^3[B]^3R^3 + \ldots \quad (2,9)$$

2) $\Phi^*_{RA} = \Phi(\Phi_0, V, [B])$, donc, d'une façon générale:

$$\frac{\Phi^*_R}{\Phi_0} = \frac{2}{2!}k[B]R - \frac{2^2}{3!}k^2[B]^2R^2 + \frac{2^3}{4!}k^3[B]^3R^3 - \ldots$$

En introduisant encore l'équation du volume d'un système élémentaire

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{a}{[AB]} \quad (1,2)$$

donc

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

nous pourrons calculer d'une façon simple les conditions d'équilibre pour une réaction donnée. On analyse d'abord les phénomènes comme nous l'avons montré pour les réactions $A + B \rightleftarrows AB$ et $A + B \rightleftarrows C + D$ et trouvons des équations générales du type (1, 1), (1, 3), (1, 6). En substituant dans ces équations les fonctions f_L^*, g_L^*, Φ_R^*, par les valeurs correspondantes calculées ci-haut, on obtient les équations pour l'état e_0 représentant l'équilibre des systèmes proposés.

Nous désirons illustrer ce procédé par les deux exemples suivants.

Troisième Partie

Au cours de cette partie du présent travail nous désirons donner les équations découlant de la théorie que nous venons d'exposer et qui expriment l'équilibre pour divers types de réaction.

I

La réaction $A + B \rightleftarrows AB$.

En introduisant les valeurs calculées pour Φ_{RA}^* (équation 2, 8) et f_L^* (équation 2, 9) dans l'équation (1, 6)

$$\Phi_{RA}^* = m\,E_0\,f_L^*$$

on obtient:

$$\frac{2}{3}\,\nu\,k[A][B]\,R^3\left(1 - \frac{2^2\,k[B]\,R}{3\,!} + \frac{2^3\,k^2[B]^2\,R^2}{4\,!} - \cdots\right) =$$
$$= m\,E_0\left(1 - \frac{3}{4}\,k[B]\,R + F_2\,k^2[B]^2\,R^2 - F_3\,k^3[B]^3\,R^3 + \ldots\right).$$

On observe que pour $kR[B]$ très petit on a

$$\frac{1 - \frac{3}{4}\,k[B]\,R + F_2\,k^2[B]^2\,R^2 - F_3\,k^3[B]^3\,R^3 + \cdots}{1 - \frac{2^2\,k[B]\,R}{3\,!} + \frac{2^3\,k^2[B]^2\,R^2}{4\,!} - \frac{2^4\,k^3[B]^3\,R^3}{5\,!} + \cdots} \simeq 1\,.$$

Le terme constant (à température constante) $\frac{2\,m\,E_0}{\varphi\,k\,a} = K_G$ correspond alors à la constante de Guldberg et Waage.

Nous obtenons donc pour la réaction $A + B \rightleftarrows AB$ à l'équilibre l'équation qui suit:

$$\boxed{\frac{[A][B]}{[AB]} = K_G \cdot \frac{1 - \frac{3}{4}k[B]R + F_2 k^2[B]^2R^2 - F_3 k^3[B]^3R^3 + \cdots}{1 - \frac{2^2 k[B]R}{3\,!} + \frac{2^3 k^2[B]^2R^2}{4\,!} - \frac{2^4 k^3[B]^3R^3}{5\,!} + \cdots}} \quad (3, 1)$$

II

La réaction $A + B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} C + D$.

Soient g_L^* la fonction de la réaction 1 et f_L^* la fonction de la réaction 2.

En appliquant l'équation (1, 6) on trouve:

$$\Phi^*_{RA} = m_1 E_{0A} g_L^*$$
$$\Phi^*_{RC} = m_2 E_{0C} f_L^* .$$

Mais $E_{0A} = E_{0C}$; donc, en divisant membre à membre ces dernières équations, il résulte:

$$\frac{\varphi_1 k_1[A][B]\left(1 - \frac{2^2 k_1[B]R}{3\,!} + \frac{2^3 k_1^2[B]^2R^2}{4\,!} - \cdots\right)}{\varphi_2 k_2[C][D]\left(1 - \frac{2^2 k_2[D]R}{3\,!} + \frac{2^3 k_2^2[D]^2R^2}{4\,!} - \cdots\right)} =$$

$$= \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1 - \frac{3}{4}k_1[B]R + F_2 k_1^2[B]^2R^2 - \cdots}{1 - \frac{3}{4}k_2[D]R + F_2 k_2^2[D]^2R^2 - \cdots} .$$

En posant:

$$\frac{m_1 \varphi_2 k_2}{m_2 \varphi_1 k_1} = K_G$$

et

$$\varphi_1 = \frac{1 - \frac{3}{4}k_1[B]R + F_2 k_1^2[B]^2R^2 - F_3 k_1^3[B]^3R^3 + \ldots}{1 - \frac{2^2 k_1[B]R}{3\,!} + \frac{2^3 k_1^2[B]^2R^2}{4\,!} - \frac{2^4 k_1^3[B]^3R^3}{5\,!} + \ldots} \quad (3, 2)$$

$$\varphi_2 = \frac{1 - \frac{3}{4} k_2 [D] R + F_2 k_2^2 [D]^2 R^2 - F_3 k_2^3 [D]^3 R^3 + \ldots}{1 - \frac{2^2 k_2 [D] R}{3!} + \frac{2^3 k_2^2 [D]^2 R^2}{4!} - \frac{2^4 k_2^3 [D]^3 R^3}{5!} + \ldots} \qquad (3, 3)$$

l'équation pour l'équilibre devient:

$$\boxed{\frac{[A][B]}{[C][D]} = K_G \frac{\varphi_1}{\varphi_2}.} \qquad (3, 4)$$

Le fait qui pourrait surprendre, que φ ne contient qu'un terme en [B] et pas de termes en [A] et [AB], provient de la limitation imposée au début, c'est-à-dire [A] et [AB] « [B]. Le cas plus général, ne comportant pas cette limitation, fera l'objet de la prochaine communication.

Résumé.

La théorie que nous exposons propose de considérer un système $\mathcal{S}$ à l'équilibre comme un ensemble de N systèmes s fluctuant chacun autour d'un état moyen e_0 tel que la réunion des N systèmes s, chacun à l'état e_0, reconstituerait le système $\mathcal{S}$ à l'état d'équilibre. Nous établissons ensuite pour chaque s un bilan des entrées et des sorties des molécules de chaque espèce, en nous servant de fonctions de caractère général (Φ_R, f_R, etc.). Nous calculons encore en détail ces fonctions suivant une hypothèse classique: savoir que le nombre de collisions entre molécules est proportionnel à leur nombre par unité de volume. Finalement (3e partie), nous trouvons (avec la limitation citée dans l'introduction) des équations d'équilibre semblables à celles données par la loi de Guldberg et Waage mais contenant, à côté de la constante d'équilibre, un facteur variable qui peut tendre vers 1.

DEUXIÈME COMMUNICATION [1]

Lors d'une précédente communication [2] nous avons établi les équations relatives aux équilibres des réactions du type $A + B \rightleftarrows AB$ et $A + B \rightleftarrows C + D$ en faisant l'approximation suivante : « le nombre de collisions entre molécules qui ne peuvent pas réagir entre elles est négligeable par rapport au nombre des collisions entre molécules pouvant réagir entre elles ».

L'objet de la présente communication est de calculer les équations d'équilibre sans introduire cette limitation. On considère donc que chaque molécule peut entrer en collision avec des molécules de chaque espèce. Les calculs porteront sur le cas le plus général où se trouvent en présence non seulement les molécules formant l'équilibre mais aussi des substances n'intervenant pas (du moins directement) dans les réactions; par exemple pour une réaction en phase gazeuse on pourra imaginer la présence d'un gaz inerte. Ceci sera notamment le cas des réactions se faisant en solution.

* * *

I. *Le flux* Φ_{0A}.

Considérons le flux Φ_{0A} de molécules A entrant dans un système élémentaire *s* de volume V dans l'unité de temps.

En traversant V ces molécules peuvent entrer en collision avec des molécules A, B, AB, C, D, ... etc. ou peuvent quitter *s* sans avoir subi aucune collision.

Soient :

$\Phi^*_{\rightarrow A}$ la fraction de Φ_{0A} entrant en collision avec des molécules A,

$\Phi^*_{\rightarrow AB}$ *idem*, avec des molécules AB,

$\Phi^*_{\rightarrow C}$, $\Phi^*_{\rightarrow D}$, etc., *idem*, avec des molécules C, D, etc.,

$\Phi^*_{\rightarrow B\,\text{eff.}}$ la fraction de Φ_{0A} réagissant avec B,

$\Phi^*_{\rightarrow B\,\text{ineff.}}$ la fraction de Φ_{0A} entrant en collision avec des molécules B mais ne donnant pas de réaction.

[1] Communication à la SPHN, séance du 4 décembre 1958.

[2] Voir ci-dessus page 457.

Enfin, si Φ^*_{LA} est la fraction de Φ_{0A} quittant s sans avoir subi de collision, on aura:

$$\Phi_{0A} = \Phi^*_{\to A} + \Phi^*_{\to AB} + \Phi^*_{\to C} + \ldots + \Phi^*_{\underset{\text{ineff.}}{\to B}} + \Phi^*_{\underset{\text{eff.}}{\to B}} + \Phi^*_{LA} . \quad (4, 1)$$

A la suite des collisions $\Phi^*_{\to A}$, $\Phi^*_{\to AB}$, $\Phi^*_{\underset{\text{ineff.}}{\to B}}$, $\Phi^*_{\to C}$, etc., on aura des molécules A se trouvant en un point de s (chaque point ayant égale probabilité) et partant dans une direction (chaque direction ayant égale probabilité). Ces molécules A peuvent donc être considérées comme une émission, que nous appellerons émission induite $E_{\text{ind.}}$ en indiquant par là qu'il s'agit de molécules A ayant appartenu à l'ensemble Φ_{0A}.

$$\Phi_0 = E_{\text{ind.}} + \Phi^*_{\underset{\text{eff.}}{\to B}} + \Phi^*_L . \quad (4, 2)$$

En plus du comportement de $E_{\text{ind.}}$, nous devons étudier celui de E_0. Donc tout le problème se réduit à un calcul des émissions.

II. *Calcul d'une émission quelconque* E ($E_{\text{ind.}}$ *ou* E_0).

Comme dans le cas de Φ_0, une partie de E, soit E^*_L quittera s sans avoir subi de collisions avec d'autres molécules.

$$E^*_L = E \cdot f^*_L .$$

L'autre partie de E, soit $E - E^*_L = E^*_R = E \cdot f^*_R$ sera entré en collision avec des molécules A, AB, C, ... etc. et B en formant avec une partie de ces dernières le produit de réaction AB. On aura donc:

$$E^*_R = E \cdot f^*_{\underset{\to A}{R}} + E \cdot f^*_{\underset{\to AB}{R}} + E \cdot f^*_{\underset{\to C}{R}} + \ldots + E \cdot f^*_{\underset{\text{eff.}\to B}{R}} + \\ + E \cdot f^*_{\underset{\text{ineff.}\to B}{R}} = E - E \cdot f^*_L ,$$

où en général $E \cdot f^*_{\underset{\to x}{R}}$ représente la fraction des molécules A de E entrant en collision avec x.

En écrivant encore:

$$E \cdot f^*_{R \to B} = \underbrace{E \cdot \frac{1}{m} f^*_{R \to B}}_{\text{coll. eff.}} + \underbrace{E \frac{m-1}{m} f^*_{R \to B}}_{\text{coll. ineff.}}$$

on aura [1]

$$f^*_R = f^*_{R \to A} + f^*_{R \to AB} + f^*_{R \to C} + \ldots + \frac{m-1}{m} f^*_{R \to B} + \frac{1}{m} f^*_{R \to B} = 1 - f^*_L .$$

* * *

Les molécules $E f^*_{R \to A} + E f^*_{R \to AB} + E f^*_{R \to C} + \ldots + \frac{m-1}{m} E f^*_{R \to B}$ constituent à leur tour une émission de molécules A, soit E′; on peut donc écrire:

$$E = E' + \frac{1}{m} E \cdot f^*_{R \to B} + E \cdot f^*_L .$$

Une partie de E′ engendrera une émission E″ en entrant en collision avec des molécules sans pourtant aboutir à une réaction, et ainsi de suite.

TABLEAU 1.

$$\begin{array}{lll}
E = E' + \frac{1}{m} E\, f^*_{R \to B} + E\, f^*_L & & E\, f^*_L = E^*_L \\
E' = E'' + \frac{1}{m} E'\, f^*_{R \to B} + E'\, f^*_L & & E'\, f^*_L = E^{*\prime}_L \\
E'' = E''' + \frac{1}{m} E''\, f^*_{R \to B} + E''\, f^*_L & & E''\, f^*_L = E^{*\prime\prime}_L \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \ldots\ldots\ldots
\end{array}$$

D'après les valeurs de ce tableau on calcule:

$$\begin{array}{lll}
E^*_L = E - \frac{1}{m} E\, f^*_{R \to B} - E' \;; & E' = E\left(1 - \frac{1}{m} f^*_{R \to B} - f^*_L\right) \\
E^{*\prime}_L = E' - \frac{1}{m} E'\, f^*_{R \to B} - E'' \;; & E'' = E\left(1 - \frac{1}{m} f^*_{R \to B} - f^*_L\right)^2 \\
E^{*\prime\prime}_L = E'' - \frac{1}{m} E''\, f^*_{R \to B} - E''' \;; & E''' = E\left(1 - \frac{1}{m} f^*_{R \to B} - f^*_L\right)^3 \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{array}$$

[1] $1/m$ = coefficient de Boltzmann.

On obtient ainsi:

$$\sum E_L^* = E - \frac{1}{m} f^*_{R \to B} (E + E' + E'' + \ldots) =$$

$$= E - \frac{1}{m} f^*_{R \to B} E \sum_{i=0}^{\infty} \left(1 - \frac{1}{m} f^*_{R \to B} - f^*_L\right)^i$$

et

$$\sum E_L^* = E \cdot \frac{m f^*_L}{f^*_{R \to B} + m f^*_L} \cdot$$

ΣE_L^* représente la fraction totale des molécules E quittant s dans l'unité de temps.

III. *Calcul des émissions ayant lieu en* s.

Nous pouvons maintenant calculer les deux valeurs suivantes:

a)
$$E_{LA} = E_{0A} \cdot \frac{m f^*_L}{f^*_{R \to B} + m f^*_L} \qquad (4, 3)$$

(molécules A quittant s et provenant de la décomposition de E_0 molécules AB à l'intérieur de V dans l'unité de temps);

b)
$$E_{L\,ind} = E_{ind} \frac{m f^*_L}{f^*_{R \to B} + m f^*_L} \qquad (4, 4)$$

E_{ind} représente la fraction des molécules A ayant appartenu à Φ_{0A} et qui subissent une première collision avec d'autres molécules sans aboutir à une réaction.

D'après l'équation (4, 2):

$$E_{ind} = \Phi_{0A} - \Phi^*_{LA} - \Phi^*_{\to B\,\text{eff.}} \cdot$$

On aura également:

$$\Phi^*_{\to B} = \underset{\text{coll. eff.}}{\frac{1}{m} \Phi^*_{\to B}} + \underset{\text{coll. ineff.}}{\frac{m-1}{m} \Phi^*_{\to B}} \cdot$$

En introduisant encore $\Phi_{0A} - \Phi^*_{LA} = \Phi^*_{RA}$ il résulte:

$$E_{ind} = \Phi^*_{RA} - \frac{1}{m}\Phi^*_{\to B} .$$

Cette valeur, substituée dans l'équation (4, 4) fournit:

$$E_{L}ind = \left(\Phi^*_{RA} - \frac{1}{m}\Phi^*_{\to B}\right)\frac{m f^*_L}{f^*_{\substack{R\\ \to B}} + m f^*_L} . \qquad (4, 5)$$

IV. *Equation générale pour une réaction du type* $A + B \rightleftarrows AB$.

On applique l'équation (1, 1) sous la forme

$$\Phi_{0A} = E_{LA} + \Sigma\Phi_{LA} .$$

$\Sigma\Phi_{LA}$ représente la somme de toutes les molécules ayant appartenu à l'ensemble Φ_{0A} et quittant s dans l'unité de temps, donc:

$$\Sigma\Phi_{LA} = \Phi^*_{LA} + E_{LA}ind .$$

En combinant ces deux dernières équations, on a:

$$\Phi_{0A} = E_{LA} + \Phi^*_{LA} + E_{LA}ind .$$

En substituant les équations (4, 3) et (4, 5) dans cette dernière, il résulte finalement:

$$\Phi^*_{RA} \cdot f^*_{\substack{R\\ \to B}} + \Phi^*_{\to B} \cdot f^*_L = m E_0 f^*_L . \qquad (4, 6)$$

V. *Calcul des fonctions* Φ^*_{RA}, $f^*_{\substack{R\\ \to B}}$, $\Phi^*_{\to B}$ *et* f^*_L.

Nous reprenons l'hypothèse déjà formulée au cours de la communication précédente, voire: « Le nombre de molécules d'une espèce qui (en un point donné) entrent en collision par unité de chemin parcouru est proportionnel au nombre des molécules arrivant en ce point et à la concentration des partenaires de collision. »

Nous écrirons donc:

$$-\frac{d\Phi^*_{LA}(\Delta S, \theta)}{d\lambda} = k(a_1[A] + a_2[B] + a_3[AB] + \\ + a_4[C] + \ldots)\Phi^*_{LA}(\Delta S, \theta)$$

$\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, ... etc. représentent les rapports entre le nombre de molécules A rencontrant B, A, AB, C, etc. dans l'unité de chemin parcouru avec [B], [A], [AB], [C], etc. et Φ^*_{LA} (ΔS, θ) unitaires, et le même nombre se rapportant à une espèce de molécules déterminées pour laquelle le coefficient $\mathfrak{a}$ est unitaire. Dans notre cas, étant donné que c'est la réaction $A + B \rightarrow AB$ qui nous intéresse, nous avons avantage à fixer k de sorte que le coefficient de [B] soit unitaire, donc $\mathfrak{a}_2 = 1$. Alors k représente le nombre de molécules A rencontrant des molécules B dans l'unité de chemin avec [B] et Φ^*_{LA} unitaires. Les valeurs de ces fonctions $\mathfrak{a}_i$ dépendront des diamètres de collision des molécules et d'autres facteurs (charge des ions, par exemple). Nous les supposerons constantes pour l'instant, quoique ceci ne soit pas rigoureusement le cas, surtout dans les solutions assez concentrées d'électrolytes.

En exprimant par

$$\boxed{\Gamma = \Sigma\, \mathfrak{a}_i [i] = [B] + \mathfrak{a}_1 [A] + \mathfrak{a}_3 [AB] + \mathfrak{a}_4 [C] + \ldots} \qquad (4, 7)$$

nous pouvons écrire:

$$-\frac{d\,\Phi^*_{LA}(\Delta S, \theta)}{d\lambda} = k\,\Gamma\,\Phi^*_{LA}(\Delta S, \theta)\,.$$

En effectuant le calcul comme précédemment décrit [1], on trouve:

$$\Phi^*_{RA} = \frac{2}{3}\,\nu\,k\,\pi [A]\,\Gamma\,R^3 \left(1 - \frac{2^2}{3\,!}\,k\,\Gamma\,R + \frac{2^3}{4\,!}\,k^2\,\Gamma^2\,R^2 - \ldots\right).$$

En observant encore que la valeur entre parenthèses vaut

$$2 \sum_{n=0}^{\infty} (-\,2\,k\,\Gamma\,R)^n \cdot \frac{1}{(n+2)\,!}$$

on écrira:

$$\Phi^*_{RA} = \frac{2}{3}\,\nu\,k\,\pi [A]\,\Gamma\,R^3 \cdot 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-\,2\,k\,\Gamma\,R)^n \frac{1}{(n+2)\,!}\,. \qquad (4, 8)$$

[1] *Loc. cit.*, deuxième partie.

De façon tout à fait analogue [1], en posant

$$-\frac{d\,E_{LA}(P,\theta)}{d\lambda} = k\,\Gamma\,E_{LA}$$

il résulte:

$$f_L^* = 1 - \frac{3}{4}k\,\Gamma\,R + F_2\,k^2\,\Gamma^2\,R^2 - F_3\,k^3\,\Gamma^3\,R^3 + \ldots =$$

$$= 3\sum_{n=0}^{\infty}(-2\,k\,\Gamma\,R)^n \cdot \frac{n+2}{(n+3)!}\,. \qquad (4,\,9)$$

* * *

$E \cdot f_R^*$ représente la fraction de E qui entre une fois en collision avec une molécule de l'une des espèces comprises dans Γ. La fraction qui entre en collision avec une espèce déterminée i sera

$$E \cdot f^*_{\underset{\to i}{R}} = E \cdot f_R^* \frac{a_i[i]}{\Gamma}\,. \qquad (4,\,10)$$

Il est d'ailleurs évident que:

$$f_R^* \sum \frac{a_i[i]}{\Gamma} = \frac{f_R^*}{\Gamma}\sum a_i[i] = f_R^*\,.$$

De façon analogue:

$$\Phi^*_{\underset{\to i}{R}} = \Phi_R^* \frac{a_i[i]}{\Gamma}\,. \qquad (4,\,11)$$

VI. *Equation d'équilibre pour une réaction du type* $A + B \rightleftarrows AB$.

En considérant les flux et émissions du composé A, le composé i sera B, le partenaire de réaction de A. Dans ce cas, a_i étant posé égal à 1, il découle en introduisant les valeurs (4, 10) et (4, 11) dans l'équation (4, 6):

$$\Phi^*_{RA} f_R^* \frac{[B]}{\Gamma} + \Phi^*_{RA}\frac{[B]}{\Gamma} f_L^* = m\,E_0\,f_L^*\,.$$

Mais $f_R^* + f_L^* = 1$, donc

$$\boxed{\Phi^*_{RA}\frac{[B]}{\Gamma} = m\,E_0\,f_L^*\,.} \qquad (4,\,6\,bis)$$

[1] Voir la note de la page précédente.

Finalement, cette dernière équation donne avec les équations (4, 8) (4, 9) et (1, 2) ($R^3 = 3a : 4[AB]$):

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{2\,m\,E_0}{\varphi\,k\,a} \cdot \frac{3}{2} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (-2\,k\,\Gamma\,R)^n \frac{n+2}{(n+3)!}}{\sum_{n=0}^{\infty} (-2\,k\,\Gamma\,R)^n \frac{1}{(n+2)!}} .$$

Observons que $V \,.\, [AB] = a$ représente le nombre de molécules AB dans $s \cdot \frac{E_0}{a} = \frac{1}{m_1}$ est la fraction de a se décomposant en A + B par unité de temps.

En posant:

$$\boxed{K_G = \frac{2\,m}{\varphi\,k\,m_1}} \qquad (4,\ 12)$$

$$\boxed{z = k\,\Gamma\,R} \qquad (4,\ 13)$$

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

on obtient finalement:

$$\boxed{\frac{[A][B]}{[AB]} = K_G\,\Psi_{(z)} .} \qquad (4,\ 15)$$

C'est sous cette forme que nous appliquerons et vérifierons au cours d'un prochain travail la loi d'équilibre énoncée.

VII. *Equation d'équilibre pour une réaction du type* $A + B \rightleftarrows C + D$.

On procède exactement comme nous l'avons décrit dans la communication précédente, en appliquant ici deux fois l'équation (4, 6 bis).

$$\Phi^*_{RA} \frac{[B]}{\Gamma_1} = m_1\,E_{0A}\,g^*_L\,; \quad \Phi^*_{RC} \frac{[D]}{\Gamma_2} = m_2\,E_{0C}\,f^*_L\,; \quad E_{0A} = E_{0C} .$$

En introduisant les équations (4, 8) et (4, 9) on trouve:

$$\boxed{\frac{[A][B]}{[C][D]} = K_G \frac{\Psi_{(z_1)}}{\Psi_{(z_2)}}} \qquad (4, 16)$$

$$\boxed{K_G = \frac{m_1 \varrho_2 k_2}{m_2 \varrho_1 k_1}.} \qquad (4, 17)$$

Résumé. — La théorie récemment exposée sur les équilibres chimiques a été généralisée en admettant que chaque molécule peut rencontrer des molécules de chacune des espèces présentes. Les formules décrivant l'équilibre pour les réactions du type $A + B \rightleftarrows AB$ et $A + B \rightleftarrows C + D$ ont été données.

Université de Genève.
Ecole de Chimie.