

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 12 (1959)
Heft: 1

Artikel: Étude théorique des équilibres chimiques
Autor: Fliszár, Sándor
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739057>

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: 29.01.2026

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

TROISIÈME COMMUNICATION

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

Lors d'un précédent travail¹ nous avons trouvé les équations suivantes qui décrivent l'état d'équilibre (à température constante) des systèmes $A + B \rightleftharpoons AB$ et $A + B \rightleftharpoons C + D$:

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K_6 \Psi_{(z)} ; \quad (4,15)$$

$$\frac{[A][B]}{[C][D]} = K_6 \frac{\Psi_{(z_1)}}{\Psi_{(z_2)}} \quad (4,16)$$

Nous désirons décrire quelques propriétés des fonctions $\Psi_{(z)}$ et z qui seront utiles en vue de l'application pratique des équations proposées.

1. *La fonction $\Psi_{(z)}$.*

$\Psi_{(z)}$ a été définie comme suit:

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

On trouve immédiatement que:

$$\lim_{z \rightarrow 0} \Psi_{(z)} = 1 \quad (5,1)$$

¹ S. FLISZÁR, *Arch. des Sciences*, Genève, 1958, vol. 11, fasc. 4, p. 457; *ibid.*, p. 483.

² Dans le travail mentionné¹ on avait posé $\Phi_{\theta_A} = \frac{1}{dt} \frac{[A]}{6} dV$ sans préciser la nature de la vitesse v des particules. En se référant à leur vitesse moyenne \bar{c} on trouve $\Phi_0 = n_{\square} \bar{c} \pi R^2$, n_{\square} étant le nombre de particules, par unité de volume, de l'espèce dont on considère Φ_0 . La constante d'équilibre (4,12) devient ainsi $K_6 = \frac{4m}{3\bar{c}km_1}$ (4,12 bis). Un mémoire ultérieur traitera en détail cette question.

Il convient de transformer l'équation 4, 14 pour permettre un calcul aisé des valeurs numériques de $\Psi_{(z)}$. On obtient successivement, à partir de l'équation 4, 14:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{(z)} &= \frac{3}{2} \frac{\sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^{n-3} \frac{n-1}{n!}}{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=0}^{\infty} (-2z)^{n+2} \frac{1}{(n+2)!}} = \\
 &= \frac{3}{2} \frac{\sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^{n-3} \cdot \frac{1}{(n-1)!} - \sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^{n-3} \cdot \frac{1}{n!}}{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=2}^{\infty} (-2z)^n \cdot \frac{1}{n!}} = \\
 &= \frac{3}{2} \frac{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=2}^{\infty} (-2z)^n \frac{1}{n!} - \frac{1}{(-2z)^3} \sum_{n=3}^{\infty} (-2z)^n \cdot \frac{1}{n!}}{\frac{1}{(-2z)^2} \sum_{n=2}^{\infty} (-2z)^n \cdot \frac{1}{n!}} = \\
 &= \frac{3}{2} \left(1 + \frac{1}{2z} \cdot \frac{e^{-2z} - 1 + 2z - \frac{1}{2!} (-2z)^2}{e^{-2z} - 1 + 2z} \right).
 \end{aligned}$$

Il résulte finalement:

$$\Psi_{(z)} = \frac{3}{2} \left(\frac{2z+1}{2z} - \frac{z}{e^{-2z} - 1 + 2z} \right). \quad (5, 2)$$

Il est facile de voir que

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \Psi_{(z)} = \frac{3}{4}. \quad (5, 3)$$

A l'aide de l'équation 5, 2 nous pouvons facilement construire le graphique $\Psi = \Psi_{(z)}$ qui permet de trouver rapidement et avec la précision désirée les valeurs de Ψ correspondant aux valeurs de z déterminées par le calcul.

2. *La fonction z .*

D'après l'équation 4, 13 z est défini par $z = k \Gamma R$, R étant le rayon d'un système élémentaire et (équation 4, 7)

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

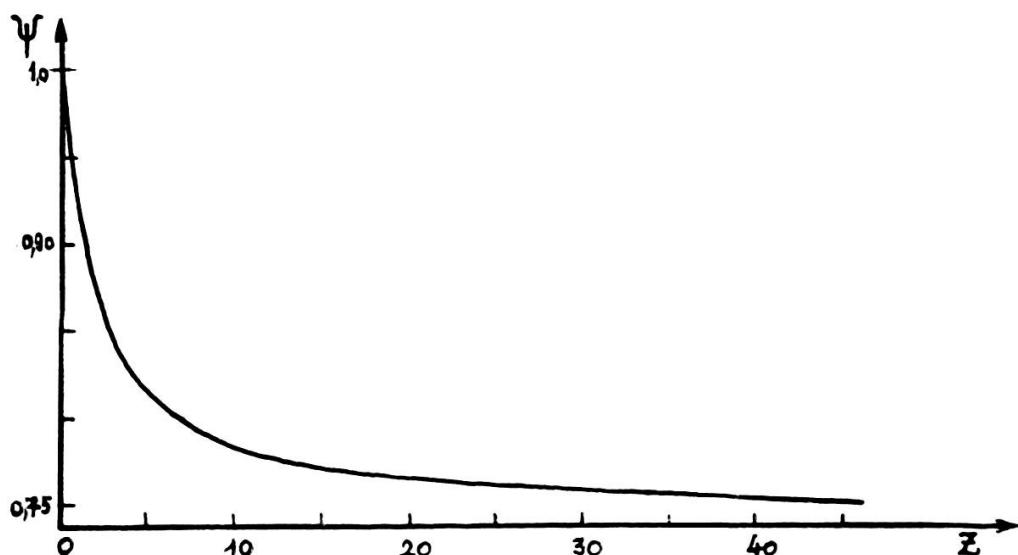


Fig. 1.

En outre, il découle de l'équation 4, 2:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3a}{4\pi[AB]}}.$$

Il en résulte pour z :

$$z = \sqrt[3]{\frac{3a}{4\pi}} k \frac{[B] + a_1[A] + a_3[AB] + a_4[C] + \dots}{[AB]^{1/3}} \quad (5, 4)$$

a) Considérons une réaction du type $A + B \rightleftharpoons AB$ en présence d'un (ou plusieurs) corps C n'intervenant pas (du moins directement) dans la réaction. Il est alors:

$$\lim_{[AB] \rightarrow 0} z = \infty$$

donc:

$$\lim_{[AB] \rightarrow 0} \Psi = \frac{3}{4}.$$

Pour des valeurs croissantes de $[AB]$, z décroîtra et, par conséquent, Ψ croîtra. Pour $\frac{dz}{d[AB]} = 0$ il y aura un extremum de z , donc de Ψ , qui ne peut être qu'un minimum, après quoi z croîtra avec $[AB]$ croissant. Il conviendra toutefois d'analyser de cas en cas les conditions d'existence de cet extremum. En général nous pouvons prévoir que dans le cas étudié, $K_c = K_G \Psi$ se présente comme suit en fonction de $[AB]$.

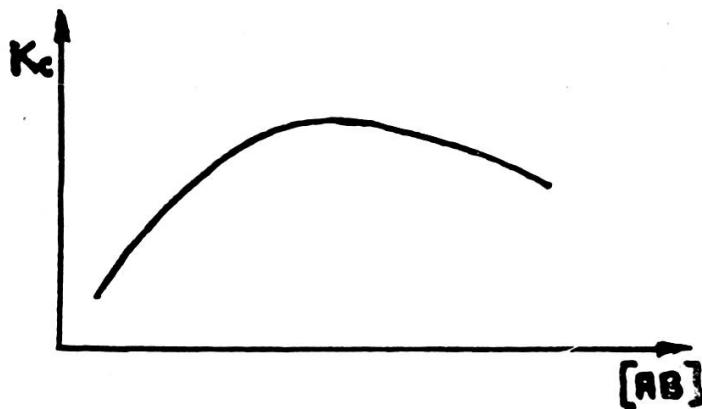


Fig. 2.

b) Si seuls les composés A, B et AB se trouvent présents, avec un excès de A (ou de B) tel que $[A]$ (ou $[B]$) > 0 quand $[AB] \rightarrow 0$, on aura également $\lim_{[AB] \rightarrow 0} z = \infty$ et une courbe $K_G \Psi = K_c ([AB])$ semblable à celle de la figure 2.

c) Si $[A] = [B]$ il est pour $[AB] \rightarrow 0$ (en l'absence d'autres composants):

$$\lim_{[AB] \rightarrow 0} z = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{[AB] \rightarrow 0} \Psi = 1 .$$

Pour reconnaître ces valeurs limites on n'a qu'à remplacer les valeurs pour $[A]$ (et $[B]$) fournies par l'équation 4, 15 dans l'équation 5, 4 qui devient ainsi:

$$z = \sqrt[3]{\frac{3a}{4\pi}} k \frac{(\alpha_1 + 1) \sqrt{K_G \Psi} [AB]^{\frac{1}{3}} + \alpha_3 [AB]}{[AB]^{\frac{1}{3}}}$$

Pour $[AB]$ croissant on aura $z > 0$, c'est-à-dire croissant, donc Ψ décroissant et tendant asymptotiquement vers $\frac{3}{4}$.

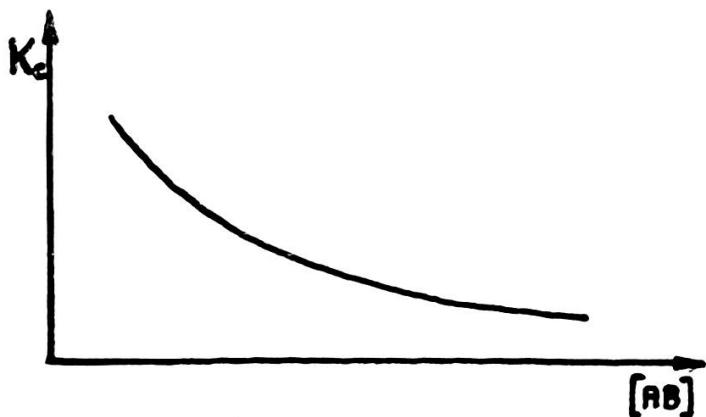


Fig. 3.

* * *

On pourrait encore étendre la discussion de Ψ et de z à beaucoup d'aspects particuliers. Nous nous limiterons toutefois à ces quelques considérations générales en nous proposant de revenir plus tard sur l'interprétation physique de z .

Résumé. — La fonction $\Psi(z)$ a été transformée en une forme équivalente qui permet le calcul aisément de ses valeurs numériques. Une brève discussion de z a permis de prévoir deux types de courbes $K_c = K_c([AB])$.

*Université de Genève.
Ecole de Chimie.*