

154. Remarques sur le calcul des équilibres chimiques en système gazeux à l'aide des équations de *Nernst* ou en partant des entropies ; application à divers équilibres et plus spécialement à celui de l'oxyde d'azote

par **E. Briner.**

(26. X. 42.)

Grace aux données de plus en plus nombreuses relatives aux entropies¹⁾, le calcul des équilibres au moyen de ces grandeurs remplace d'une façon courante maintenant l'emploi des équations proposées par *Nernst* il y a longtemps déjà. Ces équations, déduites d'un principe dont *Nernst*²⁾ est l'auteur, ont fait l'objet d'âpres critiques, surtout à cause des procédés mi-théoriques mi-empiriques auxquels il a été fait appel dans les calculs.

Le but de ces remarques n'est pas de revenir sur ces controverses, mais simplement, en s'appuyant sur quelques exemples, de relever les concordances constatées entre les deux méthodes et d'en examiner l'origine.

Rappelons tout d'abord très brièvement les caractéristiques du calcul selon les deux méthodes :

En partant du principe qu'il a posé et qui s'exprime par les relations :

$$\lim. \frac{dU}{dT} = \lim. \frac{dA}{dT} = 0 \text{ pour } T = 0$$

(U = énergie totale et A = énergie libre de la réaction), *Nernst* arrive à l'équation (I), qui sert au calcul :

$$\log K_p = \frac{-Q_0}{4,57 T} + \Sigma \nu 1,75 \log T + \frac{\beta T}{4,57} + \frac{\gamma T^2}{4,57} + \Sigma C^3 \quad (I)$$

K_p constante d'équilibre; Q_0 chaleur dégagée par la réaction à $T = 0$ et à pression constante; T température absolue; $\Sigma \nu$ = somme du nombre des mol. gr. des corps qui disparaissent dans la réaction moins somme du nombre des mol. gr. des corps qui se forment;

¹⁾ Comme on le sait, les entropies s'obtiennent en effet par deux voies très différentes : par des mesures calorimétriques et par l'étude des spectres de bandes.

²⁾ En se fondant sur $dS = \frac{dA}{dT}$ (dS variation de l'entropie), le principe prend la forme: $\lim. dS = 0$ pour $T = 0$, qui devient, selon l'extension due à *Planck*, $\lim. S = 0$ pour $T = 0$. C'est à l'un ou l'autre de ces énoncés qu'on applique le nom de théorème de *Nernst* ou de troisième principe de la thermodynamique.

³⁾ Au sujet de l'établissement de cette relation, consulter les ouvrages de chimie physique, notamment «Theoretische Chemie», de *Nernst*, ou sa traduction française, parue sous le titre de «Chimie générale». On trouvera un exposé d'ensemble sur la question dans la monographie de *Pollitzer* «Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem *Nernst'schen* Wärmetheorem», Stuttgart 1912.

β et γ sont des coefficients en rapport avec les chaleurs moléculaires telles qu'elles figurent dans la relation:

$$Q = Q_0 + \Sigma \nu 3,5 \log T + \beta T + \gamma T^2$$

qui donne la chaleur de réaction¹⁾ à T en fonction de Q_0 et de T, les corps étant supposés exister à l'état gazeux jusqu'au zéro absolu. ΣC désigne la somme algébrique des constantes chimiques C dites conventionnelles (en comptant positivement les constantes des corps qui disparaissent et négativement celles des corps qui se forment); ces constantes représentent, à un facteur constant près, les constantes d'intégration dans les formules donnant les tensions de vapeur en fonction de la température.

En raison des données insuffisamment nombreuses et exactes relatives aux tensions de vapeur, telles qu'elles étaient connues à l'époque, pour un intervalle de température étendu, *Nernst* a rattaché les valeurs des constantes chimiques au quotient

$$\frac{\lambda_v}{T_e}$$

dit quotient de *Trouton*²⁾ (λ_v chaleur de vaporisation, exprimée en calorie gr., T_e température d'ébullition à la pression atmosphérique) en se servant de la relation

$$C = 0,14 \frac{\lambda_v}{T_e}$$

basée sur un parallélisme constaté expérimentalement.

Pour les comparaisons ultérieures, il convient de relever ici — *Nernst* ne fait pas allusion à ce point dans ses publications — que le coefficient de *Trouton* représente en fait l'entropie de vaporisation à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique. C'est par la relation ci-dessus qu'ont été calculées la plupart des constantes chimiques figurant dans un tableau, souvent reproduit³⁾, dressé par *Nernst*, les autres ayant été évaluées à partir de valeurs expérimentales des constantes d'équilibre.

Ainsi qu'on le constate à l'inspection de ce tableau, les valeurs de ces constantes sont assez différentes, par exemple 1,5 pour l'hydrogène et 3,6 pour l'eau. C'est pourquoi l'emploi, comme constantes chimiques des molécules, de la valeur uniforme 3 ne doit-il être fait qu'avec réserve. On verra en effet, dans les exemples traités ultérieurement, qu'en simplifiant à ce point les formules de *Nernst*, les résultats calculés s'écartent davantage des données expérimentales.

1) Les chaleurs de réaction sont exprimées en calorie gr.

2) Selon la règle de *R. Pictet-Trouton*, $\frac{\lambda_v}{T_e} = 21$ pour les corps dits normaux. Mais, en réalité, ce quotient subit, avec la température T_e , des variations sur lesquelles *Nernst* a attiré l'attention (voir «*Chimie générale*», édition de 1922, t. I, p. 369.

3) Notamment dans les ouvrages de *Chimie physique* et même dans les manuels tels que le *Chemiker-Kalender*.

Mais, en pratique, et toujours pour les équilibres en système homogène gazeux, on applique la relation plus simple (Ibis) ci-dessous, que *Nernst* a désignée du nom d'équation approchée:

$$\log K_p = \frac{-Q'}{4,57 T} + \Sigma \nu \log T + \Sigma C \quad (\text{Ibis})$$

Dans celle-ci, la chaleur Q' est la chaleur de la réaction s'accomplissant, non pas au zéro absolu, mais à la température ordinaire¹⁾; il se produit ainsi une certaine compensation pour les termes en T et T^2 , qui ne figurent plus. Selon *Nernst*, cette relation suffit pour s'orienter sur les valeurs approximatives des constantes d'équilibre; c'est elle qui sera utilisée dans les applications étudiées plus loin.

Dans la seconde méthode, plus récente²⁾, fondée sur l'emploi des entropies, la constante d'équilibre K_p est donnée par la relation:

$$\log K_p = \frac{-Q_{298^0}}{4,57 T} + \frac{\Sigma S_{298^0}}{4,57} + \frac{\Sigma c_p}{4,57} F\left(\frac{T}{298^0}\right) \quad (\text{II})$$

Dans celle-ci, Q_{298^0} est la chaleur dégagée par la réaction s'effectuant à 298^0 abs. à pression constante; S_{298^0} représente l'entropie de la réaction à 298^0 abs. et à pression constante; elle est égale à la somme des entropies des corps qui se forment moins la somme des entropies des corps qui disparaissent; Σc_p est la somme algébrique (comptée comme pour la somme des entropies) des chaleurs moléculaires c_p ; $F\left(\frac{T}{298^0}\right)$ est une fonction de la température.

Des approximations successives sont considérées:

1. $\Sigma c_p = 0$. On admet qu'il y a compensation dans l'intervalle de 298^0 abs. à T entre les chaleurs moléculaires des corps détruits et des corps formés.

2. $\Sigma c_p = \text{constante}$ dans l'intervalle 298^0 abs. à T . Alors $F\left(\frac{T}{298^0}\right)$ a la valeur $\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$, pour laquelle on a établi des tables.

3. Σc_p varie sensiblement de la température 298^0 abs. à T . Dans ce cas, on a recours à divers modes de calcul, notamment à l'évaluation d'une valeur moyenne de Σc_p , ce qui permet d'utiliser la seconde approximation en prenant pour Σc_p cette valeur moyenne.

En ce qui concerne l'entropie S_{298^0} de chaque corps, aux conditions «standard» $T = 298^0$ abs. et $p = 1$ atm., il y a lieu de rappeler qu'elle est formée de la série de termes ci-dessous:

$$S_{298^0} = \int_0^{T_f} \frac{c_s}{T} dT + \frac{\lambda_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{c_l}{T} dT + \frac{\lambda_v}{T_e} + \int_{T_e}^{298} \frac{c_g}{T} dT$$

Le premier se rapporte à l'accroissement d'entropie depuis le zéro absolu à la température de fusion T_f (c_s chaleur moléculaire du corps à l'état solide); le deuxième se rapporte à l'entropie de fusion (λ_f chaleur de fusion); le troisième au passage de la température de fusion à la température d'ébullition T_e (c_l chaleur moléculaire à l'état liquide); le quatrième à l'entropie de vaporisation (λ_v chaleur de vaporisation); le cinquième au passage du gaz de la température T_e à la température 298^0 abs. (c_g chaleur moléculaire à l'état gazeux).

¹⁾ Dans la suite et pour les comparaisons avec la deuxième méthode nous prendrons pour Q' la valeur Q_{298^0} qui se rapporte à la température 298^0 abs. (25^0 C) considérée comme température standard.

²⁾ Nous en indiquons très sommairement le principe d'après l'exposé du «Lehrbuch der phys. Chem.» de *Ulich* (1941); cf. aussi sur le sujet «Chemische Thermodynamik» (1930), du même auteur.

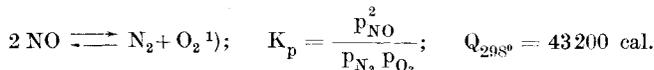
Faisant le bilan comparatif des grandeurs qui interviennent dans le calcul de $\log K$ par les deux méthodes, on est conduit aux constatations suivantes : Dans les relations caractérisant ces deux méthodes, le terme $\frac{Q}{4,57 T}$ est commun.

Dans la première méthode viennent ensuite des termes se rapportant aux chaleurs moléculaires (ou à leur variation) des corps supposés à l'état gazeux, de 0° jusqu'à T ; dans l'équation approchée, ces termes se réduisent à $\Sigma \nu 1,5 \log T$. De plus, les entropies de vaporisation y figurent aussi puisque, selon la remarque faite plus haut, elles sont représentées par la somme des constantes chimiques.

Dans la seconde méthode, les termes suivant le premier se rapportent aux variations des entropies des corps à l'état solide ou gazeux, de 0° jusqu'à 298° abs., et le dernier terme aux chaleurs moléculaires et à leurs variations de 298° abs. à T .

Mais, dans la somme des termes énumérés ci-dessus correspondant à l'accroissement d'entropie de 0° à 298° abs., il faut remarquer que l'entropie de vaporisation représente une part relativement importante dans le total. Par exemple, pour l'oxyde d'azote et l'hydrogène, elle en constitue le 50 % et plus, pour l'azote et l'hydrogène, le 40 % environ. Ainsi, comme ce terme figure également dans les relations de la méthode 1 et qu'il se produit des compensations dans les sommes représentant les autres, on comprend — et c'est le point que nous voulions plus spécialement souligner — que, dans bien des cas, les deux méthodes fournissent des résultats assez voisins. C'est ce que montrent les exemples traités ci-après, dans lesquels les valeurs obtenues par les deux méthodes seront comparées entre elles et avec des valeurs résultant de mesures; nous insisterons un peu plus sur l'équilibre de l'oxyde d'azote, qui a fait l'objet d'études théoriques et expérimentales dans ce laboratoire.

Equilibre de l'oxyde d'azote.



Pour cet équilibre, $\Sigma \nu = 0$ et Σc_p peut aussi, avec une approximation suffisante, être négligé.

Les relations (Ibis) et (II) se réduisent alors respectivement à :

$$\log K = \frac{-43200}{4,57 T} + \Sigma C, \quad \log K = \frac{-43200}{4,57 T} + \frac{\Sigma S_{298}}{4,57}$$

et les comparaisons porteront uniquement sur les valeurs des deuxièmes termes des seconds membres.

¹⁾ Ici et dans la suite, nous considérerons la réaction dans le sens exothermique en mettant au numérateur de K_p les pressions partielles des corps qui disparaissent.

Pour la somme ΣC des constantes chimiques, il y a lieu de considérer les différentes valeurs que l'on peut attribuer à ces constantes. En adoptant celles qui figurent dans la table de *Nernst*, $C_{\text{NO}} = 3,6$, $C_{\text{N}_2} = 2,6$, $C_{\text{O}_2} = 2,8$, — elle sont été obtenues à partir des chaleurs de vaporisation connues à l'époque, — on déduit, pour ΣC , 1,6 (les résultats calculés au moyen de ces valeurs seront groupés plus loin sous la lettre a).

On a trouvé ultérieurement des valeurs assez différentes pour les chaleurs de vaporisation λ_v et par conséquent pour le quotient $\frac{\lambda_v}{T_c}$. En considérant les entropies de vaporisation déterminées récemment, soit: pour NO 27,13¹⁾, pour O₂ 18,7²⁾, et pour l'azote 17,24³⁾, et en appliquant la relation proposée par *Nernst*, $C = 0,14 \frac{\lambda_v}{T_c}$, on obtient respectivement, pour les constantes chimiques, les valeurs $C_{\text{NO}} = 3,8$, $C_{\text{O}_2} = 2,52$, et $C_{\text{N}_2} = 2,4$, ce qui donne $\Sigma C = 2,7$ (valeurs calculées groupées sous la lettre b).

Enfin, si on attribue aux constantes chimiques la valeur uniforme $C = 3$, on a $\Sigma C = 0$ (valeurs calculées c).

Quant aux entropies, elles sont relevées dans les tables qui donnent leurs valeurs pour les conditions standard: $T = 298^\circ$ abs. et $p = 1$ atm. Ces valeurs sont $S_{\text{NO}} = 50,34$, $S_{\text{N}_2} = 45,79$, $S_{\text{O}_2} = 49,03$. D'où:

$$\frac{\Sigma S_{298}}{4,57} = 1,28.$$

On peut donc comparer les résultats fournis par la seconde méthode avec ceux déduits de la première méthode, en appliquant l'équation rapprochée de *Nernst* et en utilisant les trois groupes (a, b et c) de valeurs des constantes chimiques dont il vient d'être question.

Les valeurs ainsi calculées sont à confronter avec les données expérimentales. Pour ces dernières, nous considérerons les proportions x en % d'oxyde d'azote formé dans l'air et les constantes d'équilibre K_p , qui leur correspondent.

Dans le cas de l'air, on aura:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} = \frac{x^2}{\left(79 - \frac{x}{2}\right) \left(21 - \frac{x}{2}\right)}$$

Cette relation peut être simplifiée en

$$K_p = \frac{x^2}{79 \times 21}$$

si l'on néglige $\frac{x}{2}$ à côté de 79 et de 21 (concentrations procentuelles de l'azote et de l'oxygène dans l'air), car, jusqu'à 1% d'oxyde d'azote, les erreurs seraient inférieures à 2 ou 3%. Or les valeurs de x observées, qui peuvent présenter de bonnes garanties d'exactitude (déterminées à des températures inférieures à 2000° abs.) et que nous prendrons en considération, sont plus petites que 1%.

Au sujet de ces données expérimentales, il n'existe, à notre connaissance, que deux groupes de mesures sur l'équilibre de l'oxyde d'azote: celles (désignées par α), que l'on doit à *Nernst* et à ses colla-

¹⁾ *Johnstone et Giaque*, Am. Soc. **51**, 3195 (1929).

²⁾ *Giaque et Johnstone*, *ibid.* **51**, 2300 (1929).

³⁾ *Giaque et Clayton*, *ibid.* **55**, 4875 (1933).

borateurs, particulièrement *Jellinek*¹⁾, et celles (désignées par β), qui ont été faites dans ce laboratoire²⁾. Les résultats calculés et observés peuvent être comparés dans le tableau suivant:

T abs.	Valeurs calculées par la méth. I						par la méth. II		Valeurs mesurées			
	a		b		c				α		β	
	$k \times 10^4$	x	$k \times 10^4$	x	$k \times 10^4$	x	$k \times 10^4$	x	x	$k \times 10^4$	x	$k \times 10^4$
1811	2,4	0,65	30,2	2,2	0,060	0,10	1,1	0,43	0,37	0,83	—	—
1872	3,5	0,77	44,7	2,7	0,089	0,12	1,7	0,53	0,42	1,06	—	—
1873	3,6	0,78	45,7	2,7	0,091	0,12	1,7	0,54	—	—	0,79	3,8
2033	7,8	1,1	91,2	3,9	0,19	0,18	5,7	0,79	0,64	2,05	—	—
2195	19	3,1	240	6,3	0,48	0,28	9,1	1,23	0,97	5,7	—	—

Confrontant tout d'abord entre elles les valeurs calculées, on relève que les résultats fournis par la seconde méthode sont un peu inférieurs au groupe a de la première méthode (constantes chimiques tirées du tableau de *Nernst*), mais inférieurs au groupe b (constantes chimiques calculées avec les valeurs récentes des chaleurs de vaporisation) et très supérieurs au groupe c (valeur uniforme 3 attribuée aux constantes chimiques).

Entre les valeurs mesurées dans le laboratoire de *Nernst* et dans ce laboratoire, il y a d'assez grandes différences qu'il convient de soumettre à un examen critique³⁾.

Au sujet de ces déterminations, il y a lieu de bien souligner les difficultés qu'elles comportent, puisqu'il s'agit d'opérations à des températures relativement élevées (au-dessus de 1500° C), qu'il faut mesurer exactement et maintenir suffisamment constantes pendant la durée des essais, et que, de plus, la récupération et l'analyse de l'oxyde d'azote sont rendues malaisées par les faibles proportions formées (inférieures à 1%) de ce corps.

Ces difficultés occasionnent diverses erreurs, qui font que les résultats obtenus dans le laboratoire de *Nernst* sont beaucoup trop faibles. En effet, en opérant par circulation continue des gaz dans une ampoule chauffée, puis dans des absorbeurs (remplis d'acide sulfurique concentré), comme cela a été le cas dans ces essais, le refroidissement (trempes) des gaz n'est pas assez rapide et il se produit une certaine déperdition de l'oxyde d'azote par dissociation (rétrogradation). En outre, toujours dans les opérations comportant une circulation, la récupération de l'oxyde d'azote est loin d'être complète: d'abord à cause de la lenteur de la peroxydation de l'oxyde d'azote très dilué⁴⁾, ensuite, — et cela même si l'oxyde était entièrement transformé en dioxyde (ce qui exigerait un temps très long), — à cause de la forte dilution de ce dernier corps⁵⁾.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **49**, 213 (1906).

²⁾ E. Briner, J. Boner et A. Rothen, J. Chim. phys. **23**, 789 (1926).

³⁾ Cet examen a déjà été fait en partie dans le travail cité de Briner, Boner et Rothen, mais nous croyons devoir y revenir dans l'intérêt du problème tel qu'il se présente maintenant.

⁴⁾ A la teneur de 0,5%, il faut 40 secondes pour atteindre la peroxydation à 50%, qui est en tous cas nécessaire pour la récupération par absorption (Briner, Pfeiffer et Malet, J. Chim. phys. **21**, 25 (1923)).

⁵⁾ C'est ainsi que Briner, Niewiazski et Wiswald (J. Chim. phys. **19**, 292 (1921)) ont constaté des insuffisances d'absorption dépassant 10% pour des mélanges renfermant de 1 à 6% de dioxyde d'azote circulant dans des barboteurs remplis d'acide sulfurique ou d'alcali. D'ailleurs, la présence de gaz nitreux a été constatée à l'odeur par *Nernst* lui-même (loc. cit., p. 219) à la sortie d'un absorbeur à acide sulfurique.

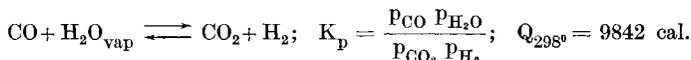
Dans les mesures faites dans ce laboratoire, on s'est borné, mais en multipliant les précautions, à opérer à une seule température: 1600° C, que l'on a pu maintenir constante dans une ampoule en silice chauffée par une spirale de platine; cette température est assez élevée pour procurer une concentration d'oxyde d'azote suffisante pour les dosages, sans cependant qu'il y ait à craindre une rétrogradation sensible de l'oxyde, comme cela se produit fatalement aux températures plus élevées¹⁾. D'ailleurs, dans le mode opératoire pratiqué: accumulation dans un grand ballon des produits de chauffage successifs, la rétrogradation est rendue minime, car on soutire très rapidement le gaz chauffé dans l'ampoule, de façon que sa durée de séjour dans la région dangereuse (entre l'ampoule et le ballon) soit inférieure à 1/6000 de seconde.

En outre, la peroxydation de l'oxyde d'azote et son absorption complète sont assurées, car l'air renfermant l'oxyde d'azote à la teneur trouvée (0,79%) reste une journée dans le ballon en présence de la solution alcaline absorbante. L'analyse a été faite par titration conductométrique, procédé qui s'est avéré plus sensible et plus exact que la titration avec un indicateur. Cette méthode d'analyse²⁾ permet d'apprécier des poids d'oxyde d'azote de l'ordre de 0,002 mgr. et de les doser à quelques % près; elle a été contrôlée en introduisant dans le ballon de l'air renfermant des quantités d'oxyde d'azote même inférieurs à celles qui sont produites dans les essais, quantités qui ont été retrouvées avec exactitude. Il nous a paru nécessaire de rappeler ces détails d'exécution d'essais qui ont exigé un travail prolongé et minutieux, parce qu'ils apportent une garantie quant à la précision des résultats obtenus.

Les comparaisons entre les valeurs calculées et les valeurs observées font ressortir les points suivants: Bonne concordance entre les valeurs observées β (dans ce laboratoire) et les valeurs calculées a (constantes chimiques du tableau de *Nernst*); les valeurs observées α (laboratoire de *Nernst*) sont notablement plus faibles. Les résultats calculés par la méthode II sont compris entre les valeurs observées α et β . Quant aux valeurs calculées, b (constantes chimiques résultant de valeurs des chaleurs de vaporisation récentes) et c (constantes chimiques de valeur uniforme 3), elles s'écartent davantage, en plus ou en moins, des résultats expérimentaux.

Au sujet de la concordance réalisée en utilisant les constantes chimiques du tableau de *Nernst*, il faut bien rappeler encore que ces constantes dérivent de valeurs relativement anciennes des chaleurs de vaporisation et que, avec les chaleurs de vaporisation plus récentes, on obtient, par le calcul proposé par *Nernst*, des constantes chimiques sensiblement différentes. Si donc les chaleurs de vaporisation plus récentes sont les plus exactes — ce que l'on peut présumer — les constantes chimiques de *Nernst* doivent être considérées dans ce cas comme empiriques, ce qui d'ailleurs n'enlève rien à leur valeur pratique.

Equilibre du gaz à l'eau.



¹⁾ C'est la raison pour laquelle, en dehors des autres causes d'erreur qui les affectent, les opérations faites à des températures supérieures à 2000° abs. ne doivent être acceptées qu'avec réserve.

²⁾ Elle a été mise au point au laboratoire avec la collaboration de MM. *Rothen* et *Boissonnas*, qui l'ont décrite dans les C. R. de la Soc. de Phys. et d'Hist. Nat. Genève 1925, 98.

Il s'agit là d'un équilibre qui se prête beaucoup mieux au contrôle expérimental en raison des températures relativement modérées nécessitées par son étude. Les relations de la méthode I (avec $\Sigma \nu = 0$) et de la méthode II sont respectivement :

$$\log K_p = \frac{-9.842}{4,57 T} + \Sigma C \quad \log K_p = \frac{-9.842}{4,57 T} + \frac{\Sigma S_{298}}{4,57} + \Sigma c_p \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

Le dernier terme de cette deuxième relation peut être négligé en première approximation, si les températures sont inférieures à 1000° abs. Ainsi, là encore, la comparaison se limitera aux termes ΣC et

$$\frac{\Sigma S_{298}}{4,57}$$

Si l'on adopte, pour les constantes chimiques, les valeurs du tableau de *Nernst*: $C_{CO} = 3,5$, $C_{H_2O} = 3,6$, $C_{O_2} = 3,2$, $C_{H_2} = 1,6$, on a $\Sigma C = 2,3$.

D'autre part, les entropies S_{298} relevées dans les tables sont: $S_{CO} = 47,32$, $S_{H_2O} = 45,14$, $S_{CO_2} = 51,09$, $S_{H_2} = 32,23$ d'où $\frac{\Sigma S_{298}}{4,57} = 2,22$.

La différence 0,08 entre les deux termes à comparer est relativement faible; ainsi les deux méthodes, avec les coefficients indiqués plus haut, fourniront des valeurs assez rapprochées. Ces valeurs concordent d'ailleurs bien avec les résultats obtenus par différents expérimentateurs¹).

Il y a lieu, du point de vue théorique, de faire une réserve au sujet de la constante chimique de l'oxyde de carbone. En effet, si les trois autres constantes chimiques peuvent être considérées comme satisfaisant à l'équation proposée par *Nernst*,

$$C = 0,14 \frac{\lambda_v}{T_e}$$

il n'en est pas de même pour celle de l'oxyde de carbone. En effet, en prenant les valeurs trouvées dans les tables pour la chaleur de vaporisation et le point d'ébullition de ce corps, on obtient

$$17,2 \text{ pour } \frac{\lambda_v}{T_e}$$

et 2,4 pour C_{CO} ; cette valeur est donc²) assez différente de celle tirée du tableau de *Nernst*. Il y a donc lieu de croire que *Nernst* et ses collaborateurs ont déduit cette constante chimique de valeurs expérimentales d'équilibres dans lesquels les constantes chimiques autres que celles de l'oxyde de carbone ont été calculées à partir des coefficients de *Trouton*.

¹) Notamment par *Haber* et *Richard*, *Z. anorg. Ch.* **38**, 5 (1904), et par *Neumann* et *Köhler*, *Z. El. Ch.* **34**, 218 (1928).

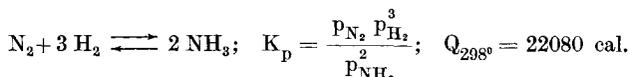
²) Plus récemment, *Clayton* et *Giauque* (*Am. Soc.* **54**, 2610 (1932)) ont obtenu pour $\frac{\lambda_v}{T_e}$ la valeur 17,7, qui correspond à $C_{CO} = 2,5$.

A noter encore que l'équation approchée de *Nernst*, avec une valeur uniforme 3 des constantes chimiques, se réduirait à

$$\log K_p = \frac{-9,842}{4,57 T}$$

Les résultats ainsi calculés s'écarteraient alors davantage des valeurs fournies par la méthode II et par l'observation.

Equilibre de l'ammoniac.



En raison de son importance technique, cet équilibre a fait l'objet de nombreux calculs, dont les résultats ont été confrontés avec les données expérimentales. La comparaison des deux méthodes de calcul sur les bases indiquées plus haut mettra en évidence l'emploi, justifié dans ce cas, que l'on a pu faire de l'équation approchée de *Nernst*. Cette dernière, avec $\Sigma \nu = 2$, sera donc :

$$\log K_p = \frac{-22080}{4,57 T} + 3,5 \log T + \Sigma C$$

Quant à la méthode II, elle conduira à la formule :

$$\log K_p = \frac{-22080}{4,57 T} + \frac{\Sigma S_{298}}{4,57} + \frac{\Sigma c_p}{4,57} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

dans laquelle le dernier terme ne pourra plus être négligé.

Pour le calcul de ΣC , nous avons utilisé les constantes chimiques des tables de *Nernst*, qui ont été obtenues comme indiqué plus haut au moyen du quotient de *Trouton* déduit des données expérimentales de l'époque¹).

Le terme ΣS_{298} est calculé avec les entropies des tables. Ci-après les valeurs de $\log K_p$ calculées par la première ($\log K_p$ (1)) et par la seconde méthode ($\log K_p$ (2))²).

T	300°	600°	673°	773°	873°	1000°
$\log K_p$ (1) .	- 5,5	+ 2,5	+ 3,6	+ 4,6	+ 5,7	+ 6,5
$\log K_p$ (2) .	- 5,72	+ 2,7	+ 3,69	+ 4,78	+ 5,64	+ 6,52
$\log K_p$ obs.	—	—	+ 3,77	+ 4,84	—	—

Comme on le voit, la concordance des valeurs obtenues par les deux méthodes est satisfaisante dans un intervalle de températures étendu, comportant même, aux températures inférieures entre 300 et 600° abs., le changement de signe de $\log K$ correspondant à une inversion de l'énergie libre $A = -4,57 T \log K$ cal.

¹) De même qu'on l'a relevé pour d'autres équilibres étudiés plus haut, on obtiendrait, pour la somme des constantes chimiques et par conséquent pour la valeur de $\log K$, des valeurs différentes en calculant les constantes chimiques à partir des chaleurs de vaporisation plus récentes que celles utilisées par *Nernst*.

²) Les valeurs obtenues à l'aide de la seconde méthode sont empruntées à l'ouvrage déjà cité : *Lehrbuch der physik. Chemie*, de *Ulich*.

Des comparaisons entre les valeurs calculées et les valeurs observées ont été faites très souvent. A titre d'exemple, nous confrontons ci-après les valeurs de K_p calculées par les deux méthodes et les valeurs résultant de mesures faites à deux températures, 400 et 500° C (673 et 773° abs.)¹⁾, où l'équilibre s'est établi rapidement grâce au concours de catalyseurs appropriés et de la compression.

Les mesures ont donné les fractions volumétriques x de NH_3 dans un mélange ayant la composition stoechiométrique $N_2 + 3 H_2$; la connaissance de x , rapport

$$\frac{P_{NH_3}}{P}$$

de la pression partielle P_{NH_3} à la pression totale P , conduit à

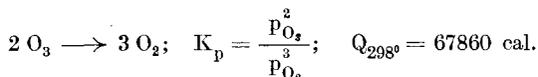
$$\frac{P_{H_2}}{P} = \frac{3}{4} (1-x) \text{ et à } \frac{P_{N_2}}{P} = \frac{1}{4} (1-x)$$

d'où l'on déduit la constante K_p en appliquant la relation:

$$K_p = \frac{P_{H_2}^3 P_{N_2}}{P_{NH_3}^2} = \frac{3^3}{4^4} \frac{(1-x)^4}{x^2} P^2$$

Les valeurs de x trouvées aux deux températures indiquées plus haut se rapportent à la pression de 30 atm.²⁾ Comme on le voit dans le tableau, les valeurs de K_p observées concordent de façon satisfaisante avec les valeurs calculées, l'accord étant meilleur pour les valeurs calculées par la seconde méthode.

Equilibre de l'ozone.



Pour l'étude de cet équilibre, nous renvoyons à un mémoire précédent³⁾, où nous avons eu l'occasion de comparer les valeurs des énergies libres A de la réaction $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$, calculées 1°) au moyen de l'équation de *Nernst*, 2°) par la méthode des entropies⁴⁾. L'équation approchée s'écrit ici: avec $\Sigma v = -1$,

$$\log K_p = \frac{-67860}{4,57 T} - 1,75 \log T + \Sigma C$$

Dans le mémoire cité on a pris pour C_{O_2} la valeur 2,8 donnée dans le tableau de *Nernst*. Comme la constante chimique de l'ozone ne figure pas dans ce tableau, on a adopté la valeur 3, souvent utilisée comme valeur uniforme de la constante chimique lorsqu'on n'a pas d'autre donnée à disposition. Il faut cependant remarquer que

¹⁾ Nous empruntons ces résultats au mémoire de *Larson*, *Am. Soc.* **45**, 2918 (1923).

²⁾ Jusqu'à cette pression, la constante s'est montrée indépendante de la pression; au-dessus, K_p diminue, ce qui est dû au fait que les lois des gaz parfaits ne s'appliquent plus avec exactitude. Les valeurs de x sont alors supérieures aux valeurs théoriques.

³⁾ *E. Briner*, *Helv.* **25**, 98 (1942).

⁴⁾ Les énergies libres calculées par cette méthode sont empruntées au mémoire de *Kassel*, *J. Chem. Phys.* **1**, 414 (1933).

cette valeur 3 est à peu de chose près dans ce cas celle que fournit la relation proposée par *Nernst*:

$$C = 0,14 \frac{\lambda_r}{T_e}$$

En effet, en prenant pour la chaleur de vaporisation 3500 cal.¹⁾ et pour T_e la valeur $-111,5^{\circ} \text{C}$ ($161,5^{\circ}$ abs.)²⁾, on obtient pour Co_3 la valeur 3,03. L'énergie libre A se déduit de la constante K_p par la relation $A = -4,57 T \log K_p$ cal. Ainsi qu'on le voit, par les chiffres ci-dessous, la concordance des valeurs A (1) et A (2) calculées par les deux méthodes est satisfaisante, aussi bien au voisinage de la température ordinaire qu'à la température 1000° abs.

T	A (1)	A (2)
300 ^o	38,5 Cal.	39,9 Cal.
1000 ^o	51,6 Cal.	51,0 Cal.

Pour l'ozone, il n'est pas question d'un contrôle expérimental portant sur les mesures des concentrations d'équilibre aux températures élevées, cela en raison de la petitesse de ces concentrations; de plus, par suite de la destruction très rapide de l'ozone, même aux températures modérées, il serait impossible de tremper assez rapidement le système gazeux au point de sauver de la rétrogradation ces faibles proportions d'ozone, lors du passage du gaz des températures élevées à la température ordinaire.

Le calcul de l'énergie libre dans le mémoire cité a été fait en vue d'obtenir le potentiel théorique E_{O_3} de l'électrode d'ozone lié à l'énergie libre par la relation

$$E_{\text{O}_3} = \frac{A}{2 \times 23,03}$$

Mais les valeurs de ce potentiel ainsi calculées sont notablement plus élevées que les valeurs expérimentales à cause des réactions irréversibles — spécialement la destruction thermique de l'ozone — qui interviennent dans les processus de transformation de l'énergie libre en énergie électrique³⁾.

Calcul des concentrations maxima d'équilibre des corps dits endothermiques⁴⁾.

Dans ce problème, il n'est pas question de comparer des valeurs calculées par différentes méthodes à des valeurs observées, car ces

¹⁾ Déterminée par *Riesenfeld et Béja*, Z. anorg. Ch. **132**, 179 (1923).

²⁾ Déterminée par *E. Briner et H. Biedermann*, Helv. **16**, 207 (1933).

³⁾ *E. Briner et A. Yalda*, Helv. **25**, 1188 (1942).

⁴⁾ Voir, pour la littérature de ce sujet *E. Briner*, J. Chim. phys. **12**, 109 (1914); *E. Briner et B. Susz*, Helv. **14**, 534 (1931), J. Chim. phys. **28**, 206 (1931) et Helv. **18**, 1468 (1935).

maxima de concentrations d'équilibre correspondent à des températures très élevées — supérieures à 3000° — où les dissociations des molécules en atomes commencent à intervenir de façon marquée. Nous voudrions simplement signaler ici, ce qui est en rapport avec le sujet de ce mémoire, que, dans les deux cas étudiés, les deux méthodes de calcul ont conduit, pour les concentrations maxima d'équilibre, à des valeurs sinon très rapprochées, ce qui serait beaucoup demander de telles extrapolations, du moins au même ordre de grandeur.

Concentrations maxima de l'oxyde d'azote.

Comme il a été indiqué dans les publications citées et plus spécialement celle¹⁾, dont nous reproduirons plus loin les résultats, le problème consiste à traiter les trois équilibres:

$$K_1 = \frac{P_N^2}{P_{N_2}}, \quad K_2 = \frac{P_O^2}{P_{O_2}}, \quad K_3 = \frac{P_N P_O}{P_{NO}}$$

comme équilibres simultanés en ajoutant encore deux autres relations exprimant, l'une que la somme des pressions partielles des constituants égale l'unité, l'autre, les conditions de composition du mélange gazeux. On dispose alors de 5 relations, qui fournissent les valeurs des 5 pressions partielles (P_N , P_O , P_{N_2} , P_{O_2} , P_{NO}) pour toutes les températures pour lesquelles le calcul donne les valeurs des constantes d'équilibre; les valeurs des pressions partielles de NO en ont été déduites par approximations successives.

Les constantes d'équilibre ont été calculées 1° au moyen de l'équation approchée; dans celle-ci, on a attribué aux constantes chimiques la valeur uniforme 3, proposée par *Nernst*, pour les molécules N_2 , O_2 , NO, et 1,5 pour les atomes O et N, cette simplification ne pouvant être utilisée que pour une première approximation; 2° par la méthode des entropies, dont les résultats ont été empruntés aux tableaux dressés par *Zeise*²⁾.

Voici, en % volumétriques et calculées par les deux méthodes pour la pression totale 1 atm., les concentrations maxima C_{max} de l'oxyde d'azote, ainsi que les températures T_{max} auxquelles elles se rapportent.

Mélange de départ	C_{max}		T_{max}	
	1	2	1	2
équimoléculaire ($N_2 + O_2$).	9,9	5,9	3750°	3500°
air (4 $N_2 + O_2$)	7,5	4,7	3500°	3500°

Des concentrations maxima un peu plus élevées avaient été obtenues auparavant³⁾ en utilisant, pour les chaleurs de formation des molécules à partir des atomes, des données plus anciennes et moins précises.

Comme le montrent les comparaisons ci-dessus, les résultats, sans doute plus exacts, fournis par la méthode 2 sont inférieurs, mais du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec la méthode 1. Cette concordance d'ordre de grandeur doit être considérée comme satis-

¹⁾ *E. Briner et B. Susz*, *Helv.* **18**, 1468 (1935).

²⁾ *Z. El. Ch.* **40**, 885 et 886 (1934).

³⁾ *E. Briner et B. Susz*, *Helv.* **14**, 534 (1931) et *J. Chim. phys.* **28**, 206 (1931).

faisante pour la méthode 1, en raison de la nature du problème et parce que la méthode a été employée dans les conditions les plus simplifiées.

Concentration maximum de l'ozone.

En utilisant la méthode 1 dans les mêmes conditions que ci-dessus, on a trouvé¹⁾, avec les valeurs anciennes (trop élevées) de la chaleur de formation de l'oxygène à partir des atomes, pour C_{\max} $2,8 \times 10^{-5}\%$ correspondant à $T_{\max} = 3750^{\circ}$ et, avec une valeur plus exacte pour la chaleur de formation de O_2 , $C_{\max} 2,2 \times 10^{-7}$ à $T_{\max} = 3500^{\circ}$.

Les calculs par la méthode 2 ont été faits par *Kassel*²⁾ en utilisant les constantes d'équilibre déduites des entropies. Les valeurs trouvées, $C_{\max} = 10^{-4}\%$ et $T_{\max} = 3400^{\circ}$ sont aussi d'un même ordre de grandeur que celles fournies par la méthode 1.

RÉSUMÉ.

On a comparé les conditions d'équilibre calculées au moyen des équations de *Nernst* et par la méthode, plus récente, fondée sur l'emploi des entropies.

Dans bien des cas, et notamment dans plusieurs de ceux qui ont été traités en exemple, des concordances satisfaisantes ont été constatées entre les résultats fournis par les deux méthodes et avec les valeurs résultant de mesures expérimentales.

On a examiné plus spécialement, vu son importance, l'équilibre de l'oxyde d'azote, pour lequel on a utilisé, pour la discussion, des données expérimentales déterminées dans ce laboratoire.

Pour le calcul des concentrations maxima d'équilibre des corps endothermiques (oxyde d'azote et ozone) et des températures correspondantes, il y a tout au moins concordance d'ordre de grandeur entre les résultats fournis par les deux méthodes.

Au sujet de l'origine de toutes ces concordances, on relève, dans le bilan des grandeurs entrant dans la méthode des entropies, la part importante qui revient aux entropies de vaporisation, celles-ci figurant aussi dans l'équation de *Nernst*, puisqu'elles sont en rapport avec les constantes chimiques telles que *Nernst* les a calculées à partir des coefficients de *Trouton*.

On conclut que la méthode de calcul proposée par *Nernst*, sous la forme simplifiée de l'équation approchée, peut continuer à rendre des services à titre de première orientation, notamment dans les cas où l'on manque de données nécessaires au calcul par la méthode des entropies.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie, Université de Genève.

Octobre 1942.

¹⁾ *E. Briner* et *B. Susz*, *Helv.* **14**, 534 (1931).

²⁾ *J. Chem. Phys.* **1**, 414 (1933).