

### RÉSUMÉ.

1) La structure microscopique des chromoplastes de la carotte consiste en « petits anneaux » (granules, grana) qui sont disposés en ligne droite ou en forme de cercle les uns à côté des autres. L'association linéaire des petits anneaux a un caractère fibrillaire. La disposition parallèle de plusieurs fibrilles forme une texture réticulaire dont les mailles peuvent être de grandeur différente selon la grandeur des anneaux. Le chromoplaste peut contenir plusieurs couches superposées de systèmes annulaires. Tous les anneaux sont d'aspect granuleux. De plus grands anneaux permettent de distinguer qu'ils sont eux-mêmes composés de très petits anneaux. La structure plus détaillée des petits anneaux n'a pas pu être perçue au microscope.

2) Après un traitement approprié des chromoplastes de la carotte, le pigment apparaît à l'ultramicroscope sous la forme de petites plaquettes pléochroïques disposées en ligne droite ou en cercle les unes à côté des autres. Il résulte d'un examen plus détaillé que le pigment revêt les côtés des petits anneaux (grana). A partir de cet état, le pigment peut se transformer en grands cristaux, à la suite d'un traitement à l'acétone d'une certaine concentration.

3) De même que les anneaux plus grands se composent d'anneaux plus petits, on suppose que les anneaux les plus petits (limite de la visibilité) sont constitués eux-mêmes par des particules submicroscopiques qui suivent les mêmes tendances d'association. La structure des chromoplastes est comparée à un réseau moléculaire dont les unités fondamentales sont les molécules de protides. On suppose que les unités protidiques suivent les lois que *Svedberg* a reconnues pour les molécules de protides.

4) Les chromoplastes de la carotte montrent les mêmes particularités morphologiques que les cristaux protidiques des tissus végétaux (formation de raies, de couches, de vacuoles, fragmentation), et qui ont été décrites par d'autres auteurs. La structure des chromatophores est considérée comme une confirmation de la théorie micellaire de *Nägeli* sur la structure des corps « organisés ». Les grana, c'est-à-dire leurs constituants submicroscopiques, sont comparés aux micelles de *Nägeli*.

5) Les analogies entre la structure des chromoplastes de la carotte et celle des chloroplastes, pyrénéides et virus sont discutées.

Institut de Botanique de l'Université de Genève,  
Laboratoire de Chimie et de Microbiologie.

---

## 138. Le calcul des équilibres chimiques et ses progrès récents<sup>1)</sup>

par Ch. G. Boissonnas.

(23 VI 43)

La mesure directe de la constante d'équilibre en fonction de la température est difficile, particulièrement lorsque plusieurs des substances participant à la réaction se trouvent sous forme de gaz. C'est pourquoi elle n'a été faite que pour un petit nombre de réactions<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Conférence faite à l'assemblée de la Société suisse de Chimie, à Berne, le 28 février 1943; un court résumé a été publié dans la *Schweiz. Chem. Zeitung*.

<sup>2)</sup> Les réactions homogènes en phase gazeuse pour lesquelles les tables de *Landolt-Börnstein* donnent des valeurs de la constante d'équilibre en fonction de la température, sont au nombre d'une soixantaine environ.

Mais on sait, depuis la fin du siècle dernier, que la thermodynamique permet d'obtenir la constante d'équilibre à n'importe quelle température si l'on connaît : une seule valeur de la constante d'équilibre, mesurée à une température quelconque, une valeur de la chaleur de réaction, ainsi que la capacité calorifique de chaque substance en fonction de la température.

En effet, l'énergie libre de réaction dans l'état standard,  $\Delta F^{01}$  est liée à la constante d'équilibre par la relation

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K, \quad (1)$$

où  $\Delta H^0$  est la chaleur de réaction sous pression constante (tonalité thermique),  $\Delta S^0$  l'entropie de réaction (entropie des substances finales moins entropie des substances initiales), R la constante des gaz, T la température absolue. D'autre par la chaleur et l'entropie de réaction dépendent de la température suivant :

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_P = \Delta C_p \quad (2) \qquad \left(\frac{\partial \Delta S^0}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (3)$$

où  $\Delta C_p$  est la différence entre la capacité calorifique des substances finales et celle des substances initiales.

Connaissant les capacités calorifiques en fonction de la température, on obtient la constante d'équilibre en introduisant dans l'équation (1) le résultat de l'intégration des équations (2) et (3). Les constantes d'intégration sont fixées au moyen d'une valeur de  $\Delta F^0$  et d'une valeur de  $\Delta H^0$ .

On peut ainsi déterminer indirectement la constante d'équilibre à des températures pour lesquelles il serait très difficile de construire un appareil permettant la mesure directe. C'est à *G. N. Lewis* et à ses collaborateurs que l'on doit l'adaptation de cette méthode aux besoins des chimistes. La première table des énergies libres se trouve dans le traité de *Lewis et Randall*<sup>1)</sup>, paru en 1923.

Le développement des mesures des capacités calorifiques à basse température a permis de réaliser un nouveau progrès. En se servant du théorème de *Nernst*, suivant lequel l'entropie des substances cristallines est nulle au zéro absolu, on peut effectivement se passer entièrement de toute mesure directe de la constante d'équilibre.

En effet, l'entropie absolue de chacune des substances résulte de l'intégration de l'équation (3), (rapportée à une seule substance) à partir de  $T = 0$  :

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (4)$$

Sur la fig. 1 l'entropie est représentée par la surface comprise entre la courbe  $C_p/T$  et l'axe des températures. L'entropie de réaction  $\Delta S^0$ , obtenue par différence, est introduite dans l'équation (1), d'où l'on tire la constante d'équilibre.

<sup>1)</sup> Nous employons les notations de l'ouvrage de *G. N. Lewis et M. Randall*, « Thermodynamics », McGraw-Hill Book Co., New-York 1923. L'indice supérieur <sup>0</sup> se rapporte à l'état standard, pour lequel l'activité de chaque substance est égale à l'unité (ou, pour un gaz parfait, la pression de chaque gaz égale à 1 atmosphère).

Pour évaluer la constante d'équilibre à n'importe quelle température, il suffit donc de disposer de deux groupes de données thermiques : une valeur de la chaleur de réaction, et la capacité calorifique de chaque substance en fonction de la température, extrapolée jusqu'au zéro absolu<sup>1</sup>). Grâce à ce procédé, les tables des énergies libres ont été étendues à un nombre de substances toujours croissant. C'est ainsi

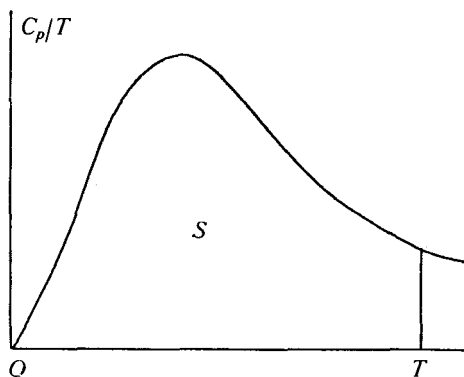


Fig. 1

que plusieurs expérimentateurs, entre autres *Parks* et ses collaborateurs<sup>2</sup>), ont déterminé l'entropie et l'énergie libre de nombreuses substances organiques. Conduisant les mesures de capacité calorifique jusqu'à 50° K environ, on extrapole jusqu'à zéro et obtient ainsi le terme  $T\Delta S^0$  de l'équation 1 avec une précision compatible avec celle de la chaleur de réaction  $\Delta H^0$ . L'importance pratique de ces résultats est considérable, car ils permettent de calculer les constantes d'équilibre pour toute réaction entre substances contenues dans les tables, et ceci sans difficulté<sup>3</sup>).

<sup>1</sup>) Ou, ce qui revient au même, il suffit de connaître la différence d'énergie potentielle entre les diverses molécules au zéro absolu, ainsi que la capacité calorifique en fonction de la température.

<sup>2</sup>) Voir l'ouvrage de *G. S. Parks* et *H. M. Huffman*, « The Free Energies of some Organic Compounds », Chem. Catalog Cy., New York 1932, ainsi que les articles parus dans le Am. Soc.

<sup>3</sup>) Dans leur état actuel, les tables des énergies libres (ou, ce qui revient au même, les tables des entropies) jointes aux tables des chaleurs de formation, rendent des services que le chimiste néglige trop souvent. Les connaissances nécessaires à leur usage peuvent être rapidement acquises. L'ouvrage d'orientation le plus agréable à lire semble être celui de *Lewis* et *Randall*, quoique relativement ancien. Les tables de *Landolt-Börnstein* sont complétées par celles de *Ulich* : « Kurzes Lehrb. d. Phys. Chem. », *Steinkopff*, 1942 et celles de *Zeise* (Z. El. Ch. **48**, 504, 693 (1942)). Enfin, les méthodes d'approximation, particulièrement celles de *Ulich* (Z. El. Ch. **45**, 521 (1939)), reproduites dans les éditions récentes des tables de *Küster-Thiel*, permettent d'obtenir des valeurs approchées des constantes d'équilibre lorsque les fonctions thermodynamiques ne sont pas complètement connues. On trouvera, dans ce journal (*E. Briner*, Helv. **25**, 1515 (1942)) quelques exemples d'application des méthodes d'approximation à l'équilibre de l'oxyde d'azote.

Au cours de ces dernières années, on est allé plus loin. On a cherché à calculer l'entropie au moyen des renseignements que l'analyse spectrale donne sur la molécule, sans avoir recours à la mesure des capacités calorifiques. Cette méthode de calcul s'est perfectionnée parallèlement aux méthodes calorimétriques. Elle a pris un développement considérable, particulièrement aux Etats-Unis<sup>1)</sup>. Non seulement elle permet de calculer l'entropie avec une précision très grande, mais elle peut s'appliquer à des substances trop instables pour pouvoir être soumises aux opérations calorimétriques, telles que les radicaux. D'autre part, elle contribue à étendre notre connaissance de la structure intime de la molécule, si bien que, dans les travaux les plus récents, il semble que l'on s'intéresse plus à l'entropie considérée pour elle-même, qu'à l'entropie comme moyen de parvenir à la constante d'équilibre.

En raison de l'importance que prend cette méthode, et du fait qu'il est difficile, pour un lecteur disposant de peu de temps, de la tirer des articles techniques, nous en exposerons les points principaux.

*Principe du calcul statistique de l'entropie.*

*Boltzmann*<sup>2)</sup> et *Gibbs*<sup>3)</sup> ont montré que l'on peut prévoir une relation entre l'entropie et le nombre de manières  $W$  dont un système, formé d'un grand nombre de molécules, peut être réalisé. Cette relation est de la forme

$$S = A \ln W + B,$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes. *Planck*<sup>4)</sup> a établi que, en tenant compte du théorème de *Nernst*, cette équation devient

$$S = k \ln W, \tag{5}$$

où  $k (= R/N)$  est la constante des gaz  $R$  divisée par le nombre d'*Avogadro*  $N$ . Au zéro absolu, l'entropie est nulle et, par conséquent, le système ne peut être réalisé que d'une seule manière ( $W = 1$ ). Pour une température finie, l'entropie a une valeur finie. Afin d'en calculer la valeur il suffirait, en principe, de compter combien d'images différentes (combien de configurations  $W$ ) la substance, formée de molécules animées de mouvements variés, pourra présenter au cours du temps. Le problème n'a été résolu que pour le gaz parfait, mais les données expérimentales nécessaires pour passer du gaz parfait au gaz réel et aux systèmes condensés peuvent, le plus souvent, être obtenues.

<sup>1)</sup> Voir les très nombreux articles sur ce sujet dans le *Am. Soc. et surtout dans le Journal of Chem. Physics.*

<sup>2)</sup> *Boltzmann* « *Gastheorie* » (1898).

<sup>3)</sup> *J. Willard Gibbs*, « *Collected Works* », en particulier vol. II, p. 165 et suiv. (1901).

<sup>4)</sup> *Max Planck*, « *Wärmestrahlung* », 4e édit. (1921), p. 125 et suiv. (la première édition date de 1906).

*Calcul de l'entropie du gaz parfait.*

Suivant la méthode classique, on numérote les états énergétiques sous lesquels la molécule peut se présenter, et on désigne par  $n_1, n_2, \dots$  le nombre de molécules appartenant aux états 1, 2, ..., d'énergie  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ . Le nombre de configurations que peut présenter le gaz est alors donné par<sup>1)</sup>

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (6)$$

où

$$n_1 + n_2 + \dots = \sum n_i = N$$

La probabilité mathématique (nombre des cas « favorables » divisé par le nombre des cas « possibles ») pour qu'une molécule prise au hasard se trouve dans un état donné  $i$  est

$$w_i = \frac{n_i}{N} \quad (7)$$

ce qui conduit, pour l'énergie totale du gaz, à<sup>2)</sup>:

$$E = \sum n_i \epsilon_i = N \sum w_i \epsilon_i \quad (8)$$

Si on suppose qu'un grand nombre de molécules se trouve dans chacun des états  $i$ , on peut appliquer au factoriel une formule d'approximation, formule de *Stirling* simplifiée

$$\ln(n!) = n \ln n - n.$$

L'entropie s'écrit alors

$$S = k \sum w_i \ln w_i \quad (9)$$

Posant que le gaz est en équilibre thermique et complètement isolé de l'extérieur (entropie  $S$  maximum, volume constant ainsi que l'énergie totale  $E$  et le nombre de molécules  $N$ ), on obtient, pour la probabilité,  $w_i$

$$w_i = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \quad (10)$$

si le même « poids » est attribué à chaque état  $i$ <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> C'est le nombre de permutations de  $N$  molécules lorsqu'on omet les permutations qui résultent d'un échange entre deux molécules se trouvant dans le même état. Ce dénombrement est conventionnel; d'autres conventions conduisent d'ailleurs au même résultat.

<sup>2)</sup> Il s'agit évidemment de la différence entre l'énergie du gaz à la température considérée et son énergie au zéro absolu.

<sup>3)</sup> La probabilité pour qu'un état  $i$  se présente à la température  $T$  est donc d'autant plus petite que l'énergie  $\epsilon_i$  de cet état est plus grande et que la température est plus basse. (La probabilité pour qu'un atome de sodium se trouve dans un état tel qu'il puisse émettre la radiation jaune caractéristique est pratiquement nulle à la température ordinaire, mais croît rapidement avec l'élévation de la température.)

Portant cette expression de la probabilité  $w_i$  dans les équations (8) et (9), on obtient

$$E = N \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (11)$$

$$S = \frac{E}{T} + N k \ln \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (12)$$

et, pour la capacité calorifique,

$$C_v = \frac{N}{kT^2} \left[ \frac{\sum \varepsilon_i^2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} - \left( \frac{E}{N} \right)^2 \right] \quad (13)$$

Le calcul numérique de l'entropie au moyen de l'équation (12) est rendu possible par le fait que l'analyse des spectres d'émission et d'absorption, ainsi que des modifications de ces spectres sous l'influence d'un champ électrique ou magnétique, permettent, comme on sait, d'établir une liste des différents états énergétiques possibles. D'autre part on peut considérer l'entropie du gaz parfait comme étant égale, en première approximation, à une somme de contributions indépendantes, dues aux configuration de translation et de rotation des molécules, de vibration des noyaux, de mouvement des électrons sur leurs orbites et sur eux-mêmes (spin de l'électron) et enfin de rotation des noyaux sur eux-mêmes (spin du noyau):

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} + S_e + S_n \quad (14)$$

Des méthodes de calcul ont été imaginées récemment pour évaluer, sous forme de termes supplémentaires, les contributions éventuelles dues à des interactions entre ces divers termes, notamment entre rotation et vibration<sup>2)</sup>. Ces termes correctifs sont souvent négligeables.

#### *Entropie de translation, $S_{tr}$ .*

L'entropie du gaz monoatomique parfait se réduit au terme  $S_{tr}$ , car les mouvements de translation des molécules (mouvement d'agitation thermique) sont seuls à y contribuer. Son calcul a été fait longtemps avant celui des autres termes. C'est en principe le calcul

<sup>1)</sup> On arrive au même résultat en dérivant l'énergie par rapport à  $T$  à volume constant, ce qui donne  $C_v \left( \frac{\partial E}{\partial T} = C_v \right)$  puis en divisant  $C_v$  par  $T$  et intégrant  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_v}{T} \right)$  pour obtenir  $S$ . Cette dernière méthode est exposée dans l'article de *Schrödinger* du *Handb. d. Physik*, **X**, p. 278.

<sup>2)</sup> On trouvera une bibliographie très complète des travaux concernant le calcul statistique de l'entropie dans la série d'articles publiés par *H. Zeise*, dès 1933 dans le *Z. El. Ch.* **39**, 758, 895 (1933); **40**, 662, 885 (1934); **47**, 380, 595, 644 (1941); **48**, 425, 476, 693 (1942).

le plus simple, mais il présente cependant une difficulté théorique. En effet, alors que les états de rotation, vibration, transition électronique sont « quantifiés »<sup>1)</sup> et peuvent ainsi être dénombrés, les mouvements de translation des molécules d'un gaz sont, en général, supposés quelconques, entre certaines limites. Cette continuité conduit à un nombre infini d'états de translation, et, par conséquent, à une valeur infinie de l'entropie, ce qui est impossible. Il est donc nécessaire d'introduire une quantification des mouvements de translation.

Si l'on choisit, comme coordonnées de mouvement, les trois quantités de mouvement  $mv$ , dans les trois directions de l'espace, associées à trois coordonnées de position (ayant les dimensions d'une longueur), on définit une « cellule » dont la « face » aura les dimensions d'une action (quantité de mouvement par longueur, soit énergie par temps). Le volume de la cellule aura les dimensions d'une action élevée au cube.

A l'époque (1911—1913) où ce calcul était conduit indépendamment par *Sackur*<sup>2)</sup> et par *Tetrode*<sup>3)</sup>, l'introduction du quantum élémentaire d'action  $h$  avait déjà permis de résoudre de nombreux problèmes. Il était donc naturel de tenter de donner à la cellule élémentaire la grandeur de ce quantum élémentaire d'action élevé au cube  $h^3$ ; ceci revient à admettre que les états compris à l'intérieur de la cellule  $h^3$  sont également probables.

Afin d'éviter la difficulté provenant de la « quantification » des mouvements de translation des molécules gazeuses, *Stern*<sup>4)</sup> a montré qu'il est possible de considérer l'entropie du gaz monoatomique comme entropie de vaporisation d'un solide idéal d'entropie nulle. *Tolman*<sup>5)</sup> a adopté le même procédé. Cette méthode aurait l'avantage de conserver au gaz son caractère classique.

Il semble, toutefois, que la difficulté soit déplacée sur le modèle choisi pour la vaporisation; l'hypothèse de la quantification des molécules gazeuses a l'avantage de la simplicité et se justifie par l'accord avec l'expérience des résultats obtenus<sup>6)</sup>.

L'application de cette hypothèse à la formule générale de l'entropie (équation (12)) conduit à l'équation de *Sackur-Tetrode* pour l'entropie du gaz monoatomique:

$$S_{tr} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{3}{2} R \ln M + R \ln \frac{(2\pi)^{3/2} k^{3/2}}{N^{3/2} h^3} + \frac{5}{2} R \quad (15)$$

où  $M$ , poids moléculaire du gaz, résulte de la sommation de l'énergie cinétique des molécules; l'avant-dernier terme ne contient que des constantes universelles ou des nombres purs; le dernier terme correspond à  $E/T$  de l'équation (12).

1) L'énergie de chaque état quantifié  $\epsilon_i$  est donnée par le produit du quantum d'action  $h$  par la fréquence  $\nu_i$  de la radiation émise lors du passage de l'état  $i$  à l'état de plus petite énergie, soit  $\epsilon_i = h\nu_i$ .

2) *O. Sackur*, Ann. Physik **36**, 958 (1911); **40**, 67 (1913).

3) *H. Tetrode*, Ann. Physik **38**, 434 (1912).

4) *Otto Stern*, Physik. Z. **14**, 629 (1913); Z. El. Ch. **25**, 66 (1919).

5) *R. C. Tolman*, « Statistical Mechanics », Chemic. Catalog Cy. (1927), p. 138.

6) Jusqu'à ces tout derniers temps, la vérification expérimentale de l'équation de *Sackur-Tetrode* (équation (15)) reposait sur son application aux pressions d'équilibre des vapeurs monoatomiques; elle était aussi justifiée, moins directement, par les valeurs obtenues pour l'entropie des gaz diatomiques; en revanche il n'existait aucune mesure calorimétrique de l'entropie d'un gaz monoatomique. Un article de *K. Clusius* et *A. Frank* « Zur Entropie des Argons », Z. El. Ch. **49**, 308 (1943) vient de combler cette lacune. Ces auteurs donnent pour l'entropie de l'argon (comme gaz parfait à la température d'ébullition 87,29° K)  $S_{cal} = 30,850 \pm 0,10$ , en accord satisfaisant avec la valeur déduite de l'équation de *Sackur-Tetrode*  $S_{stat} = 30,869$ .

Remplaçant les constantes universelles par leur valeur et exprimant la pression P en atmosphères, on obtient :

$$S_{tr} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{3}{2} R \ln M - 2,31 \text{ } ^1) \quad (16)$$

Enfin, pour la pression de 1 atmosphère et la température de 298,16° K (25,00° C), l'équation se réduit à

$$S_{tr} = \frac{5}{2} R \ln M + 25,98 \quad (17)$$

On remarquera que l'équation de *Sackur-Tetrode* cesse d'être valable aux températures très basses, pour lesquelles on devrait s'attendre à une « dégénérescence ». Cette dégénérescence, disparition d'une partie des possibilités de translation, devrait se manifester à des températures suffisamment basses par une chute de la capacité calorifique du gaz monoatomique au-dessous de sa valeur classique  $C_p = 5/2 R$ .

#### *Entropie de rotation et de vibration $S_{rot}$ et $S_{vib}$ .*

La plupart des gaz sont en rotation pratiquement complète à la température ordinaire, en ce sens que la somme des nombreux états de rotation excités peut être considérée, sans erreur appréciable, comme une intégrale. Pour le gaz diatomique en rotation complète, *Ehrenfest* et *Trkal* ont montré<sup>2)</sup>, en 1921, que l'on obtient

$$S_{rot} = R \ln \frac{8 \pi^2 J k T}{\sigma h^2} + R \quad (18)$$

où J est le moment d'inertie de la molécule et  $\sigma$  le « nombre de symétrie »<sup>3)</sup>. Des résultats analogues ont été obtenus pour le terme de rotation des molécules polyatomiques. Dans les calculs les plus récents, on tient compte de l'effet de la force centrifuge sur le moment d'inertie.

Le calcul de la contribution de vibration  $S_{vib}$  est particulièrement difficile pour les molécules polyatomiques. Il est, en effet, nécessaire, dans chaque cas particulier, d'établir un modèle de la molécule afin de dénombrer les possibilités de vibration.

#### *Entropie électronique $S_e$ .*

Les termes spectraux nécessaires au calcul sont consignés, pour quelques atomes<sup>4)</sup>, dans la table I, ainsi que le nombre d'ondes  $\nu/c$

<sup>1)</sup> La valeur 2,31 est obtenue en adoptant les nouvelles constantes universelles (charge de l'électron  $4,80 \times 10^{-10}$  U.E.S.). Les anciennes constantes universelles conduisent à la valeur très voisine 2,30.

<sup>2)</sup> *Ehrenfest* et *Trkal*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **23**, 162 (1921).

<sup>3)</sup> J, moment d'inertie de la molécule, se déduit de l'écartement des termes spectraux de rotation, soit dans les spectres infra-rouges de rotation, ou encore dans les spectres de bande de vibration-rotation de la région visible.

$\sigma$ , « nombre de symétrie », est égal à 2 si les deux atomes sont identiques, à 1 s'ils sont différents. En effet, si, dans  $H_2$ , par exemple, on remplace un des atomes par l'autre, on n'obtient pas une nouvelle configuration. La notion de « nombre de symétrie », a été introduite par *Ehrenfest* et *Trkal*.

<sup>4)</sup> Voir tables *Landolt-Börnstein*, Erg. III, p. 2345 et suiv.



(en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'énergie<sup>1)</sup> correspondante  $\varepsilon = h\nu$  (en ergs). A la température ordinaire (298° K) les termes nécessaires sont, en général,

Table I.

	Terme	g	$\nu/c$	$\varepsilon = h\nu$ ergs $\times 10^{14}$	$e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ (T = 298°K)	$g \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$
gaz nobles, alcalino-terreux, Zn, Cd, Hg	$^1S_0$	1	0	0	1	1
	$>^1S_0$	—	$>9700$	$>193$	0	0
$S_e = R \ln 1 = 0$						
H, alcalins	$^2S_{1/2}$	2	0	0	1	2
	$>^2S_{1/2}$	—	$>11000$	$>221$	0	0
$S_e = R \ln 2 = 1,37 \text{ U.E.}$						
O atomique	$^3P_2$	5	0	0	1	5
	$^3P_1$	3	157	3,12	0,468	1,40
	$^3P_0$	1	227	4,47	0,339	0,339
	$>^3P_0$	—	$>15800$	$>313$	0	0
						$\frac{0}{6,74}$
A 298° K			$S_e = R \ln 6,74 = 3,79 \text{ U.E.}$			

très peu nombreux, car seuls les termes les plus bas ont une probabilité d'existence appréciable<sup>2)</sup>. Ainsi, pour l'hélium ou l'hydrogène atomique, il suffit de connaître le terme fondamental, pour l'oxygène atomique, les trois premiers termes. Les termes suivants n'apportent pas de contribution à l'entropie électronique, car  $h\nu/kT$  est grand ( $kT = 4,12 \times 10^{-10}$  ergs, pour  $T = 298$ ), et, par conséquent, l'exponentielle (proportionnelle à la probabilité  $w$ , équation (10)) est pratiquement nulle. Pour cette même raison,  $E/T$  de l'équation (12) est négligeable. L'entropie électronique est alors donnée simplement par

$$S_e = k N \ln \sum e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (19)$$

La somme doit être étendue à tous les états possibles. Or on montre que chaque terme spectral d'un atome comprend  $g = 2j + 1$  états distincts d'énergie très voisine<sup>3)</sup>. Chaque terme devra donc être compté  $g$  fois.

<sup>1)</sup> Voir note 1 de la page 1389.

<sup>2)</sup> Voir note 3, p. 1387.

<sup>3)</sup>  $j$  est le nombre quantique « interne » de l'atome, résultant de la composition des nombres quantiques  $s$  et  $l$  qui se rapportent au mouvement de chaque électron sur lui-même et autour du noyau.

Dans la notation usuelle du terme spectral (voir table I),  $j$  est l'indice inférieur droit. Chaque terme spectral peut être réalisé de  $g = 2j + 1$  manières différentes. Ainsi le terme fondamental des gaz nobles, alcalinoterreux, zinc, cadmium, mercure ( $j = 0$ ), est unique ( $g = 1$ ); le terme fondamental de l'hydrogène atomique et des alcalins ( $j = \frac{1}{2}$ ) comprend deux états ( $g = 2$ ) dont l'un a une énergie très peu supérieure à l'autre, le terme fondamental de l'oxygène atomique ( $j = 2$ ) comprend 5 états ( $g = 5$ ) alors que les deux états suivants en comprennent 3 et 1.  $g$  est appelé « probabilité à priori » ou encore « poids statistique ». Son introduction résulte, en particulier, des travaux de Schottky (Physik. Z. 22, 2 (1921); 23, 448 (1922); « Thermodynamik », Springer 1929, p. 245).

Pour obtenir la contribution électronique à l'entropie, il suffit d'effectuer la « somme des états » électroniques, égale à 1 pour les gaz nobles, 2 pour l'hydrogène atomique, 6,74 pour l'oxygène atomique. D'où les valeurs de  $S_e$ , 0, 1,37 et 3,79 (calories · moles<sup>-1</sup> · degré<sup>-1</sup>). Le calcul est donc facile et rapide. En revanche il est parfois très difficile de déterminer quels sont les termes spectraux les plus bas, particulièrement pour les molécules.

La contribution à l'entropie,  $S_n$ , provenant des divers arrangements possibles des spins des noyaux dans les molécules polyatomiques, se traite exactement de la même manière que la contribution  $S_e$ . Dans la plupart des réactions chimiques, notamment dans les réactions chimiques en phase gazeuse, il semble qu'il y ait compensation de cette contribution, si bien qu'on peut en faire abstraction.

*Résultats obtenus par la méthode statistique.*

Les gaz étudiés jusqu'à présent sont formés de molécules relativement simples. Ils comprennent cependant l'éthane, l'acétone, les dérivés halogénés du benzène. Comme le montre, pour quelques substances, la table II, l'accord entre les mesures calorimétriques et

**Table II.**

Entropies de quelques gaz parfaits (298,1° K; 1 atmos.) <sup>1)</sup> en calories/degré-mole.

		$S_{stat}$	$S_{cal}$
Oxygène . . . . .	O <sub>2</sub>	49,018	49,04
Eau . . . . .	H <sub>2</sub> O	45,21	45,18
Oxyde diazotique . .	N <sub>2</sub> O	52,581	51,44
Méthylène . . . . .	CH <sub>2</sub>	44,870	—
Méthyle . . . . .	CH <sub>3</sub>	47,345	—
Méthane . . . . .	CH <sub>4</sub>	44,46	44,3
Benzène . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	65,1	64,6
Méthanol . . . . .	CH <sub>3</sub> OH	57,039	56,63

le calcul est le plus souvent remarquable. Dans beaucoup de cas le calcul conduit à des résultats plus précis que la mesure directe<sup>2)</sup>. La méthode statistique a, en plus, l'avantage (déjà relevé plus haut) de permettre la détermination de l'entropie de substances instables qui ne pourraient être étudiées par la méthode calorimétrique. Ainsi, des deux problèmes qui se posent pour le calcul des équilibres chimiques, dont on sait la très grande importance, celui de l'évaluation des entropies (ou des capacités calorifiques) peut être considéré comme résolu avec une précision qui, grâce à l'application des méthodes

<sup>1)</sup> Tirées de *Zeise*, Z. El. Ch. **48**, 504, 696 (1942).

<sup>2)</sup> On remarquera que quelques valeurs sont données au millième d'unité d'entropie. La précision de l'entropie est, en réalité, limitée au centième d'unité par celle des constantes universelles.

statistiques aux données spectroscopiques, ne laisse rien à désirer. L'autre, celui de la connaissance des chaleurs de réaction, résulte de données thermochimiques qui se trouvent en très grand nombre dans les tables de constantes; mais leur précision est inférieure à celle des entropies. Il n'est pas exclu que l'on réussisse un jour à calculer aussi, d'une manière précise, les chaleurs de réaction à partir des données spectroscopiques.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie-physique de l'Université.

### 139. A propos du diphényluréthane du nérol

par Y. R. Naves et A. V. Grampoloff.

(23 VI 43)

*Palfray, Sabetay, Melle Garry, Igolen, Mme Igolen, Bénézet*<sup>1)</sup> viennent d'exposer les risques de confusion de diphénylamine (p. de f. 52<sup>o</sup>) avec des diphényluréthanes d'alcools alors qu'on tente d'obtenir ceux-ci au moyen de « chlorure de diphénylurée »<sup>2)</sup>. Et ils ajoutent: « Peut-être convient-il de suspecter un diphényl-uréthane récemment publié, celui du nérol qui fond aussi à 52<sup>o</sup> ».

Le diphényluréthane du nérol a été préparé initialement par *Hesse et Zeitschel*<sup>3)</sup>. Il a été appliqué à la purification de cet alcool par *v. Soden et Treff*<sup>4)</sup> qui ont effectué à cette occasion une étude attentive de ses caractères. Cet uréthane a été depuis lors préparé bien souvent pour identifier<sup>5)</sup> ou pour isoler<sup>6)</sup> le nérol. Il n'y a donc aucunement lieu de mettre son existence en doute.

Les méthodes classiques de préparation des diphényluréthanes comportent nécessairement l'élimination de la diphénylamine, car celle-ci est un produit accessoire constant<sup>7)</sup>. La récupération de cette amine est une nécessité économique au cours de la purification industrielle du nérol par l'intermédiaire du diphényluréthane.

Laboratoires scientifiques de

*L. Givaudan & Cie., S. A., Vernier-Genève.*

<sup>1)</sup> Bl. [5] **10**, 131 (1943).

<sup>2)</sup> Ont décrit la diphénylamine comme diphényluréthane du linalol: *Mme Igolen*, Revue des Marques, Parfums de France, **1939**, 60; *Mme Igolen, Melle Sontag*, ibid. **144**; *Sabetay, Trabaud, Emmanuel*, C. r. **213**, 322 (1941); Cfr. *Mme Igolen*, C. r. **214**, 773 (1942).

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **66**, 502 (1902).

<sup>4)</sup> Ch. Z. **27**, 897 (1903); B. **39**, 907 (1906).

<sup>5)</sup> *Elze*, Ch. Z. **34**, 538, 814, 857, 1029 (1910); *Blumann, Zeitschel*, B. **44**, 2592 (1911); *Kummert*, Ch. Z. **35**, 667 (1911); *Elze*, Ch. Z. **43**, 747 (1919); *Dupont, Barraud*, Bl. Inst. Pin, **1926**, 469; *Alinari*, Ann. chim. appl. **16**, 185 (1926); *Elze*, Riechstoffindustrie **1**, 29 (1926); **3**, 91, 154 (1928); **4**, 23, 72 (1929); *Reclaire*, Parfums de France, **7**, 34 (1929); *Glichitch, Naves*, Parfums de France, **7**, 64, 226, 252 (1929); **10**, 10, 37 (1932); *Naves*; ibid. **9**, 70 (1931); **12**, 67 (1934).

<sup>6)</sup> *v. Soden, Treff*, B. **39**, 907 (1906); *Blumann, Zeitschel*, B. **44**, 2592 (1911); *Reclaire*, Deutsche Parfumerie Z. **14**, 140 (1928); *Glichitch, Naves*, Parfums de France, **11**, 167, 235 (1933); *Naves, Grampoloff*, Helv. **25**, 1509 (1942).

<sup>7)</sup> *Erdmann, Huth*, J. pr. [2] **53**, 45 (1896); **56**, 7 (1897); *v. Soden, Treff*, B. **39**, 907 (1906); Cfr. *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6e éd. 452, Berlin (1938).