

2. Die Wiederherstellung durch Desoxy-corticosteron in sehr geringen Dosen.
3. Eine Wirkung von Progesteron, welche beträchtlich schwächer ist als die von Desoxy-corticosteron.
4. Geringe und unsichere Wirkung von Testosteron und
5. Unwirksamkeit von Oestradiol in den untersuchten Konzentrationen.

Basel, Physiologisches Institut der Universität.

7. Calcul des énergies libres et des constantes d'équilibre des réactions de décomposition du sulfate de calcium seul ou en présence de silice

par E. Briner.

(4 XII 44)

On sait l'intérêt que présente le sulfate de calcium, produit très abondant dans la nature sous forme d'anhydrite (CaSO_4) ou de gypse ($\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), comme matière première pouvant remplacer la pyrite pour la production du gaz sulfureux¹). Cependant, ce procédé offre l'inconvénient de nécessiter le chauffage et le maintien du système à des températures relativement élevées; la dissociation de ce corps ne devient en effet appréciable que vers 1000°C et sa décomposition rapide exige des températures supérieures à 1400°C .

Dans un processus de ce genre, c'est la tension de décomposition du corps, c'est-à-dire un état d'équilibre, qui règle avant tout la vitesse de dégagement du gaz, car l'enlèvement continu de celui-ci déplace constamment l'équilibre dans le sens de la dissociation. Le rendement de la décomposition s'élèvera donc avec la tension de dissociation, soit avec la température. Ces remarques ont servi de base de discussion dans un travail précédent²), où l'on a étudié, après un autre auteur (*F. v. Bischoff*³), l'action de la vapeur d'eau qui agit non pas sur l'équilibre de dissociation mais sur la vitesse de celle-ci.

En revanche, en additionnant au sulfate de calcium des produits, tels que la silice, l'alumine, etc., intervenant comme facteurs d'équilibre, on est parvenu, comme l'ont démontré plusieurs séries de recherches, notamment celles de Mlle *G. Marchal*⁴), à élever consi-

¹) Voir, pour la littérature du sujet, les ouvrages et publications de chimie minérale et de chimie technique.

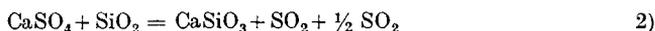
²) *E. Briner et Ch. Knodel*, *Helv.* **27**, 1406 (1944).

³) *Z. anorg. Ch.* **250**, 1010 (1942).

⁴) *J. Chim. phys.* **23**, 38 (1926).

dérablement la tension de décomposition du sulfate de calcium à une température donnée. Autrement dit, la réaction s'accomplit alors à une température inférieure et le rendement industriel de l'opération en est amélioré; cela d'autant que l'on peut combiner cette opération avec, dans le cas de l'addition de silice, la fabrication d'un ciment à partir du silicate produit par la réaction.

C'est ainsi que Mlle *Marchal* a trouvé, aux températures de 1000° C et 1230° C, pour les gaz dégagés, les tensions d'équilibre respectives de 8 mm. et de 97 mm. Hg pour la décomposition du sulfate de calcium seul et de 20 mm. et 440 mm. Hg pour la décomposition de CaSO₄ additionné de silice. Mlle *Marchal* et les autres auteurs qui se sont occupés de la question se sont fondés, pour l'explication de l'effet produit par les corps ajoutés au sulfate de calcium, sur la diminution de l'endothermicité de la réaction. De fait, les chaleurs indiquées¹⁾ pour les réactions:



sont respectivement -116,6 et -92,2 Cal. (calorie-kg.).

Mais, comme on le sait, ce n'est pas la chaleur de réaction (Q) ou diminution d'énergie interne (-ΔU) qui mesure l'affinité mise en jeu dans la réaction chimique, mais le travail maximum A ou diminution de l'énergie libre (-Δ)F. Pour le calcul de ce travail à partir des données thermiques, on dispose pratiquement de deux méthodes. La première, partiellement empirique et par conséquent approximative, fait emploi de l'équation approchée de *Nernst*; elle comporte la connaissance des chaleurs de réaction et des constantes chimiques dites conventionnelles. La seconde, rigoureuse au degré d'exactitude des données numériques sur lesquelles elle s'appuie, est fondée sur l'équation bien connue de la thermodynamique:

$$A = Q - T\Delta S$$

(A, travail maximum, Q, chaleur de réaction, T, température absolue, ΔS variation de l'entropie éprouvée par le système.)

Dans un mémoire précédent²⁾, on a comparé les applications des deux méthodes à divers équilibres. Les exemples qui se rapportaient à des équilibres en phase homogène gazeuse ont montré que, malgré son caractère partiellement empirique, l'équation approchée de *Nernst* pouvait conduire, dans certains cas et pour des raisons qui ont été relevées, à des résultats assez voisins de la méthode fondée sur l'utilisation des entropies. Faisant suite à ce mémoire, il nous a paru intéressant de faire porter une comparaison semblable, rendue possible précisément par la connaissance des entropies, sur les deux équilibres hétérogènes précités, soit la dissociation de CaSO₄ seul

¹⁾ Mlle *Marchal*, loc. cit.

²⁾ *E. Briner*, *Helv.* **25**, 1515 (1942).

ou en présence de SiO_2 , dont l'importance pratique a été signalée plus haut.

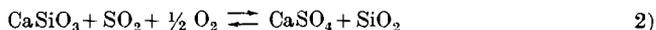
Comme on le verra par le résultat des calculs exposé plus loin, les valeurs des constantes d'équilibre et des énergies libres, obtenues par les deux méthodes, sont du même ordre de grandeur, bien que moins rapprochées que dans les exemples étudiés précédemment. L'équation approchée de *Nernst* fournit, là aussi, des indications ayant la valeur d'une première orientation, celle-ci pouvant être utile si l'on ne connaît pas les entropies des constituants du système. L'application, aussi bien de la première que de la seconde méthode, fait ressortir qu'en passant de l'équilibre 1) à l'équilibre 2), c'est-à-dire en ajoutant de la silice au sulfate de calcium, c'est, pour les raisons qui seront indiquées plus loin, le gain réalisé sur la chaleur de réaction (diminution de l'endothermicité) qui détermine principalement l'amélioration de l'équilibre dans le sens désiré, c'est-à-dire l'élévation de la pression du mélange gazeux ($\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$) dégagé par la décomposition du sulfate de calcium.

Mais si l'effet prévu par l'ancienne manière de voir se trouve justifié pour ce cas particulier, les valeurs de la pression des corps gazeux déduites des constantes d'équilibre sont, pour la première méthode comme pour la seconde, assez différentes des valeurs expérimentales données par Mlle *Marchal*. Pour élucider la cause de cette discordance — qui ne s'est pas produite dans un autre exemple d'équilibre hétérogène, celui de la dissociation du carbonate de calcium, où l'accord entre résultats expérimentaux et calculés par la méthode des entropies a été très satisfaisant — il y aurait lieu de procéder à de nouvelles recherches¹⁾.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus dans les équilibres étudiés montrent, une fois de plus, que les méthodes de la thermodynamique chimique peuvent rendre des services dans des problèmes d'équilibre offrant un intérêt industriel, en permettant notamment d'évaluer par avance l'influence exercée par la variation des diverses conditions expérimentales.

Exposé des calculs.

Dans l'étude des deux équilibres considérés, nous suivrons la même marche et aurons recours aux mêmes formules et notations que dans le mémoire cité plus haut²⁾; nous les écrirons notamment dans le sens des réactions exothermiques, pour faciliter la comparaison des résultats obtenus à l'aide de l'équation approchée de *Nernst* (désignée souvent dans la suite comme première méthode) avec ceux déduits des entropies (deuxième méthode), soit:



¹⁾ Nous nous proposons de reprendre l'étude de ce problème en effectuant notamment de nouvelles mesures expérimentales.

²⁾ Helv. **25**, 1515 (1942).

La constante d'équilibre s'écrira, pour les deux équilibres:

$$K_p = P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}$$

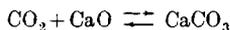
en remarquant qu'aux températures supérieures à 1000° C, pour lesquelles les calculs ont été faits, la pression de SO₃ est négligeable¹⁾.

Application de l'équation approchée de Nernst.

$$\log K_p = \frac{-Q}{4,57 T} + \Sigma \nu 1,5 \log T + \Sigma C$$

Dans celle-ci, K_p est la constante d'équilibre des corps réagissants figurant dans l'expression de la constante par leur pression; Q, exprimé en cal. (cal. gr.), est la chaleur de la réaction²⁾ s'accomplissant non pas au zéro absolu, mais à la température 25° C, considérée assez généralement comme température standard 298° abs. = Θ; Σν est la somme du nombre des mol. gr. des corps gazeux qui disparaissent dans la réaction, diminuée de la somme des mol. gr. des corps qui se forment; Σ C est la somme des constantes chimiques conventionnelles proposées par *Nernst*; ces constantes sont comptées positivement pour les corps gazeux qui disparaissent et négativement pour ceux qui se forment.

Dans son traité, *Nernst*³⁾ prend, comme exemple d'équilibre hétérogène, la dissociation du carbonate de calcium:



Dans ce cas, K_p = P_{CO₂}; la constante d'équilibre se confond avec la pression de CO₂; celle-ci atteint la valeur 1 atm. à la température calculée T = 1091, alors que la température mesurée est 1176. L'approximation est donc assez grossière; on verra plus loin que la concordance est bien meilleure lorsqu'on utilise la méthode des entropies.

Passant maintenant aux deux équilibres étudiés, nous prendrons pour le calcul de Q par la règle de *Hess*, comme chaleurs de formation les valeurs ci-après, empruntées aux tables; elles sont exprimées en cal. kg. = Cal.

CaO 146,8 SO₂ 70,9 CaSO₄ 338,7 CaSiO₃ 383,0 SiO₂ 208,3

d'où, pour l'équilibre 1) Q = 121,000 cal. et, pour l'équilibre 2), Q = 93,100 cal.

D'autre part, dans ce cas K = P_{SO₂} P_{O₂}^{1/2}:

Σν = 1,5 et ΣC = 4,7 (const. chim. de SO₂: 3,3, 1/2 const. chim. de O₂: 1,4).

Ainsi, l'équation de *Nernst* sera, pour l'équilibre 1):

$$\log K_p = \frac{-121\,000}{4,57 T} + 1,5 \times 1,75 \log T + 4,7 \quad 3)$$

et, pour l'équilibre 2):

$$\log K_p = \frac{-93\,100}{4,57 T} + 1,5 \times 1,75 \log T + 4,7 \quad 4)$$

En comparant ces deux relations, on voit que, d'après elles, c'est la variation seule de la chaleur de réaction qui, lorsqu'on passe de l'équilibre 1) à l'équilibre 2) à la même température, détermine la variation de la constante K_p et par conséquent celle du travail maximum A (énergie libre) de la réaction, puisque A = -RT ln K. Autrement dit, le produit ajouté, SiO₂, qui se retrouve après la réaction, encore à l'état condensé, dans CaSiO₃, n'intervient uniquement que par son action sur la chaleur de réaction. Nous verrons qu'il en sera à peu près de même en utilisant la seconde méthode, à propos de laquelle une interprétation de cette constatation sera envisagée.

¹⁾ Selon Mlle *Marchal* (loc. cit.) elles sont inférieures au centième de celles de SO₂.

²⁾ Les chaleurs de réaction considérées ici sont des valeurs à pression constante.

³⁾ Theoret. Chem., 15^{ème} édition (1926), p. 814—815.

Utilisant les relations 3) et 4) pour les températures 1300 et 1500° abs., on trouve les résultats suivants (tableau I) pour K_p , pour A et pour les tensions de décomposition $P = P_{SO_2} + P_{O_2}$; celles-ci sont calculées à partir de $K_p = P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$, ce qui donne, en remarquant que $P_{SO_2} = 2/3 P$ et $P_{O_2} = 1/3 P$:

$$P = 1,89 K_p^{2/3} \text{ atm.} = 760 \cdot 1,89 K_p^{2/3} \text{ mm. Hg} = 1436 K_p^{2/3} \text{ mm. Hg.}$$

Tableau I.

Equilibre	T	$Q_{\text{Cal. kg.}}$	K_p	$A_{\text{Cal. kg.}}$	$P_{\text{mm. Hg.}}$
1)	1300	121,0	$3,20 \times 10^{-8}$	44,7	0,014
	1500		$2,34 \times 10^{-5}$	31,8	1,17
2)	1300	93,1	$1,48 \times 10^{-3}$	16,8	18,6
	1500		$2,75 \times 10^{-1}$	3,8	708

Au sujet de A , il y a lieu de prendre en considération la valeur inverse $-A$, qui représente le travail maximum, soit l'énergie libre de la réaction dans son sens pratiquement intéressant, c'est-à-dire dans le sens de la décomposition de $CaSO_4$.

On voit, par la comparaison des chiffres obtenus à l'aide de l'équation approchée de *Nernst*, l'effet marqué exercé par l'addition de SiO_2 à $CaSO_4$ sur la tension de décomposition, qui atteint 708 mm. Hg à 1500°, au lieu de 1,17 mm. Hg pour l'équilibre 1).

Il est à remarquer que, si les pressions P calculées sont, pour l'équilibre de la réaction en l'absence de SiO_2 , inférieures aux valeurs indiquées par Mlle *Marchal* comme résultats de ces mesures: 8 mm. à 1273° abs. et 97 mm. à 1503° abs., elles se rapprochent davantage des valeurs mesurées par cet auteur pour l'équilibre en présence de SiO_2 ; à la température de 1300°, la pression calculée est de 4 mm. au lieu de 20 mm. mesurés et, à la température de 1500°, la valeur calculée 708, dépasse la valeur mesurée 440. L'effet de l'addition de SiO_2 prévu par ce mode de calcul, est donc beaucoup plus marqué que ne l'indiquent les valeurs mesurées. Cependant, à la température de 1500° et en présence de SiO_2 , la décomposition de $CaSO_4$ comporte, d'après l'équation approchée, un travail maximum qui est encore un peu inférieur à 0 ($-A = -3,84$); le point d'inversion correspondant à $A = 0$, c'est-à-dire à $K_p = 1 = P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$ soit $P = 1,89$ atm., et $P_{SO_2} = 1,26$, $P_{O_2} = 0,63$ atm. serait atteint à une température un peu supérieure.

Nous aurons à faire d'autres comparaisons et déductions en nous servant des résultats des calculs au moyen des entropies.

Application de la méthode faisant emploi des entropies.

Comme dans le précédent mémoire déjà cité, nous avons suivi, dans ses grandes lignes, la méthode proposée par *Ulich*¹⁾; avec les indications et tableaux de données numériques

¹⁾ On la trouvera exposée dans l'ouvrage de cet auteur, *H. Ulich, Lehrbuch der physikalischen Chemie* (1941), ou, sous une forme plus développée, dans le mémoire de *H. Ulich, Näherungsformeln zur Berechnung von Reaktionsarbeiten und Gleichgewichten aus thermochemischen Daten*, paru dans *Z. El. Ch.* **45**, 521 (1939).

fournis par l'auteur elle est d'une application particulièrement pratique et commode. Admettant, pour faciliter les comparaisons, les conventions adoptées par *Nernst*, qui compte positivement le travail et la chaleur fournis par le système et négativement le travail et la chaleur reçus, nous avons utilisé les formules suivantes: pour le travail maximum (diminution de l'énergie libre) de la réaction à la température T

$$A = Q - T \Sigma S_{\Theta} - \overline{\Sigma C_P} \cdot T \left(\ln \frac{T}{\Theta} + \frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad 5)$$

Θ est la température standard 298°, pour laquelle sont données, dans les tables, les chaleurs de réaction Q et les entropies S.

En considérant le sens dans lequel les processus 1) et 2) ont été écrits plus haut, il y a lieu de prendre¹⁾, pour ΣS_{Θ} la somme des entropies des corps qui disparaissent moins la somme des entropies des corps qui se forment et, pour ΣC_P ²⁾, la somme algébrique des chaleurs moléculaires C_P (comptées de la même manière que pour la somme des entropies). La constante K_p étant reliée à A par $A = -RT \ln K = -4,57 T \lg K_p$, sera donnée par

$$\log K_p = \frac{-Q}{4,57} + \frac{\Sigma S_{\Theta}}{4,57} + \frac{\overline{\Sigma C_P}}{4,57} \left(\ln \frac{T}{\Theta} + \frac{\Theta}{T} - 1 \right) \quad 6)$$

Rappelons qu'*Ulich* envisage 3 approximations successives:

1° $\Sigma C_P = 0$; dans ce cas, le 3ème terme des deux équations précédentes disparaît.

2° $\Sigma C_P = \text{constante}$, dans l'intervalle de 298° à T.

3° ΣC_P varie sensiblement de 298° à T; c'est le cas qui, comme nous le verrons, se produit dans les équilibres étudiés ici. Il faut alors prendre, pour ΣC_P , une moyenne appropriée, $\overline{\Sigma C_P}$, qui est évaluée selon le procédé de calcul proposé par *Ulich* et que nous avons utilisé; ce procédé a été établi de façon à donner une importance plus grande aux valeurs de ΣC_P relatives aux basses températures³⁾.

Ulich a appliqué ces relations à l'équilibre hétérogène $\text{CO}_3\text{Ca} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaO}$, qui s'apparente à ceux que nous étudions ici. La concordance entre les valeurs observées et les valeurs calculées a été très satisfaisante, au point que la courbe des valeurs calculées pour P_{CO_2} en fonction des températures, se confond avec celle des valeurs observées.

Application à l'équilibre 1): $\text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$.

Nous donnons à titre d'exemple les calculs⁴⁾ effectués pour l'équilibre 1) à la température T = 1300° abs.

Les entropies utilisées sont celles que l'on trouve dans les tables pour la température standard $\Theta = 298^\circ$ ⁵⁾; elles sont exprimées en cal. gr./degrés; ces valeurs sont:

SO_2	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	CaO	CaSO_4
S = 59,23	S = 24,51	S = 9,5	S = 25,60

d'où: $\Sigma S_{\Theta} = 67,64$.

Pour le calcul de ΣC_P , les chaleurs moléculaires C_P des différents corps sont empruntées aux tables⁵⁾. Les valeurs nécessaires au calcul de la moyenne $\overline{\Sigma C_P}$ sont les suivantes; elles sont exprimées en cal. gr.

¹⁾ Dans le mémoire précédent, le calcul a été fait de cette manière; par erreur, dans le texte, le sens opposé a été indiqué.

²⁾ Les traits au-dessus de ΣC_P dans les troisièmes termes des équations 5) et 6) signifient qu'il s'agit de valeurs moyennes de ΣC_P .

³⁾ Ceci pour tenir compte de ce que le troisième terme résulte des variations de $\Sigma C_P/T$.

⁴⁾ Nous remercions M. le Dr. *B. Susz*, du concours qu'il a bien voulu nous prêter pour ces calculs.

⁵⁾ Elles sont données aussi à la fin du *Lehrb. der physik. Chemie*, d'*Ulich*.

T	SO ₂	½ O ₂	CaO	CaSO ₄	Σ C _P
300°	9,54	3,51	10,2	23,4	- 0,15
600°	11,68	3,84	12,6	31,3	- 3,20
1200°	13,17	4,26	14,7	44,8	- 12,67

On voit que la variation, avec la température, de Σ C_P est considérable, ce qui exclut de se contenter de la 2ème approximation dans la méthode d'Ulrich.

Les valeurs de Σ C_P sont utilisées comme suit dans le procédé de calcul d'Ulrich pour l'évaluation de la valeur moyenne appropriée $\overline{\Sigma C_P}$. Celle-ci, pour l'intervalle de 1100° à 1500° est la moyenne arithmétique de Σ C_P pour 300 et 600°, soit Σ C_P^{300-600°}, et de Σ C_P pour 300 et 1200°, soit Σ C_P^{300-1200°}. On a ainsi :

$$\Sigma C_P^{300-600^\circ} = \frac{1}{2} (\Sigma C_P \text{ à } 300^\circ + \Sigma C_P \text{ à } 600^\circ) = -1,67.$$

$$\Sigma C_P^{300-1200^\circ} = \frac{1}{2} (\Sigma C_P \text{ à } 300^\circ + \Sigma C_P \text{ à } 1200^\circ) = -6,41.$$

d'où, pour la moyenne cherchée :

$$\overline{\Sigma C_P} = \frac{1}{2} (\Sigma C_P^{300-600^\circ} + \Sigma C_P^{300-1200^\circ}) = -4,04.$$

Quant aux valeurs de $\left(\ln \frac{T}{\Theta} + \frac{\Theta}{T} - 1\right)$ ou de T $\left(\ln \frac{T}{\Theta} + \frac{\Theta}{T} - 1\right)$, on les trouve de 100 en 100° pour l'intervalle de 400 à 2000° abs. dans les publications citées d'Ulrich.

Dans les calculs, les valeurs de Q, de T Σ S_Θ et de Σ C_P sont données en cal. gr. ; pour exprimer A en cal. kg., elles doivent être divisées par 1000. Nous donnons ci-après, en cette unité, les valeurs des trois termes du deuxième membre de l'équation 5), dont on déduit la valeur de A.

$$A = 121,0 - 87,9 + 3,7 = 36,8.$$

On tire de cette valeur, celle de K_p, de la relation log K_p = - A/4,57 T, d'où K_p = 6,6 × 10⁻⁷. Cette valeur de K_p conduit à la pression d'équilibre des gaz, P = P_{SO₂} + P_{O₂}, à 1300°, en utilisant la formule: P = 1,436 K^{1/2}, déduite plus haut, dans le paragraphe consacré à l'application de l'équation approchée de Nernst. On trouve ainsi P = 0,11 mm.Hg.

Pour la température T = 1500° abs., le calcul s'effectue de la même façon, en prenant également, pour $\overline{\Sigma C_P}$, la valeur utilisée pour T = 1300°, cette valeur étant valable selon le procédé de calcul d'Ulrich, pour l'intervalle de température 1100° à 1500°; les résultats du calcul sont consignés plus bas dans le tableau II, en dessous de ceux relatifs à T = 1300°.

Application à l'équilibre 2): CaSiO₃ + SO₂ + ½ O₂ ⇌ CaSO₄ + SiO₂.

La chaleur de réaction Q est celle déjà déduite plus haut de chaleurs de formation des corps réagissants, on a trouvé Q = 93 100 cal. gr. = 93,1 cal. kg.

Les entropies utilisées sont, outre celles de SO₂, de ½ O₂ et de CaSO₄ déjà indiquées plus haut :

l'entropie de SiO₂ = 10,1 et l'entropie de CaSiO₃ = 19,6.

D'où, pour T Σ S_Θ = 67,64, valeur identique à celle calculée pour l'équilibre 1).

Les chaleurs spécifiques de SiO₂ et de CaSiO₃ aux différentes températures se trouvent aussi dans les tables. Les valeurs calculées pour Σ C_P pour cet équilibre aux températures de 300°, 600° et 1200° sont données ci-après.

T	SO ₂	½ O ₂	CaSiO ₃	CaSO ₄	SiO ₂	Σ C _P
300°	9,54	3,51	20,03	23,4	10,8	- 0,85
600°	11,68	3,84	27,1	31,3	15,4	- 4,1
1200°	13,17	4,26	29,9	44,8	17,6	- 15,0

La moyenne appropriée $\overline{\Sigma C_p}$, calculée pour l'intervalle de température 1100°—1500°, de la même façon que précédemment, est - 5,19.

A l'aide de ces valeurs, on a calculé A pour l'équilibre 2) aux deux températures: T = 1300 et T = 1500°, ainsi que les constantes K_p et les pressions P = P_{SO₂} + P_{O₂}, à ces deux mêmes températures. Pour la comparaison des résultats, nous transcrivons ces valeurs pour les équilibres 1) et 2) dans le tableau II, avec celles des trois termes du second membre de l'équation 5) exprimés comme A en cal. kg.; dans le troisième terme, f(T) désigne la fonction T $\left(\ln \frac{T}{\Theta} + \frac{\Theta}{T} - 1 \right)$.

Tableau II.

Equilibre	Q	T	TΣS _Θ	$\overline{\Sigma C_p} f(T)$	A	K	P mm. Hg
1)	121,0	1300°	87,9	- 3,7	36,8	6,6 × 10 ⁻⁷	0,11
		1500°	101,4	- 5,1	24,7	2,2 × 10 ⁻⁴	5,98
2)	93,1	1300°	87,9	- 4,7	9,9	0,022	111
		1500°	101,5	- 6,3	- 2,1	2,02	2298

En comparant avec les résultats du tableau I, obtenus à l'aide de l'équation approchée de *Nernst*, on voit que, pour l'équilibre 2), la méthode fondée sur l'emploi des entropies donne des valeurs plus élevées pour K_p et pour P; par exemple, pour l'équilibre 2), à T = 1500°, la première méthode donne P = 708 mm. Hg et la seconde P = 2298 mm. Hg.

Cependant, dans la seconde méthode, aussi bien que dans la première, c'est le terme Q qui joue le rôle essentiel en ce qui concerne l'action de l'addition de la silice sur l'équilibre.

On remarquera que pour les deux équilibres à la même température le terme TΣS_Θ ne varie pas. Cela résulte de ce que l'entropie de la réaction ΣS_Θ est la même qu'il y ait addition ou non de SiO₂; ΣS_Θ = 67,64 pour les deux équilibres. Cette constance peut s'interpréter par la règle d'additivité des chaleurs spécifiques des corps condensés (règle de *Kopp-Neumann*). Une additivité des valeurs de C_p, si elle existait à toutes les températures, impliquerait aussi une additivité des entropies¹⁾ puisque celles-ci sont données par des expressions

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

En cas de validité rigoureuse de la règle de *Kopp-Neumann*, les valeurs de ΣC_p et de ΣS_Θ, et par conséquent également celles des termes 2 et 3 des équations 5) et 6) ne seraient pas modifiées en passant de l'équilibre 1) à l'équilibre 2) puisque SiO₂ ajouté à CaSO₄ se retrouve dans le silicate SiO₃Ca de l'équilibre 2).

¹⁾ Ce point a été relevé par *Ulich* dans sa publication précitée, Z. El. Ch. 45, 522 (1939).

Le gain de chaleur apporté à la réaction par l'addition de SiO_2 serait alors, aussi bien qu'il l'a été dans la première méthode, seul à jouer un rôle dans l'amélioration de l'équilibre, dans le sens d'une élévation de la pression d'équilibre des gaz issus de la décomposition de CaSO_4 .

Mais la règle de *Kopp-Neumann* n'est que grossièrement approximative, comme le rappelle expressément *Ulich*¹⁾ à propos des conditions de validité de l'équation approchée de *Nernst*.

En fait, la constance, à ce degré, de l'entropie de réaction lorsqu'on passe de l'équilibre 1) à l'équilibre 2), est purement fortuite; car, si ΣC_p dans les deux réactions présente à peu près la même valeur à la température standard, ΣC_p augmente davantage avec la température pour l'équilibre 2) que pour l'équilibre 1). Dans cette méthode de calcul, les troisièmes termes des équations 5) et 6), relatives aux deux équilibres, bien que faibles en valeurs absolues, exerceront une influence notable sur le travail A , et par conséquent sur la constante d'équilibre K_p et la pression des gaz dégagés P , par le fait que les deux autres termes, Q et $T\Sigma S_\theta$, de valeurs absolues beaucoup plus grandes, agissent par leur différence.

On remarquera notamment, pour l'équilibre²⁾, que, à 1500° , A est négatif et par conséquent $-A$ positif. Autrement dit, la réaction s'accomplira d'elle-même en dégageant le mélange $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ à des pressions supérieures à celles correspondant à $A = 0$ et à $K = 1$. Pour cette valeur de $K_p = P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} = 1$, on aura $P = 1,89$ atm. = 1436 mm. Hg, cette pression étant inférieure à la pression de décomposition à 1500° , qui est 2298 mm. Hg. Le point d'inversion correspondant à $A = 0$, doit se trouver, d'après cette méthode de calcul, vers 1400° absolus.

En comparant avec les résultats expérimentaux obtenus par Mlle *Marchal*, on constate que la méthode de calcul fondée sur l'emploi des entropies donne des résultats inférieurs pour l'équilibre 1); par exemple à 1300° $P = 0,11$ mm. Hg au lieu de 1 mm., et à 1500° $P = 5,98$ mm. Hg au lieu de 97 mm. Mais pour l'équilibre 2 les résultats calculés sont supérieurs aux valeurs expérimentales: à 1300° $P = 111$ au lieu de 34 et à $T = 1500^\circ$ $P = 2298$ au lieu de 440 mm. Hg. Pour cet équilibre à 1500° , on remarquera que la première méthode donne aussi des valeurs supérieures aux résultats expérimentaux; mais ils en sont moins éloignés.

RÉSUMÉ.

En raison de l'intérêt technique des équilibres de décomposition du sulfate de calcium, en présence ou non de silice, on s'est proposé de les soumettre au calcul à l'aide des formules de la thermodynamique chimique.

¹⁾ loc. cit.

On s'est servi du procédé de calcul, partiellement empirique, fondé sur l'équation approchée de *Nernst* et de la méthode, rigoureuse au degré d'exactitude des données numériques, utilisée en faisant emploi des entropies. Ces applications ont montré que si les valeurs calculées pour la pression de décomposition diffèrent quelque peu des valeurs expérimentales, c'est bien, dans ces équilibres, — et pour les raisons qui ont été indiquées — le gain réalisé sur la tonalité thermique de la réaction par l'addition de silice qui joue le rôle principal dans l'amélioration de l'équilibre, dans le sens d'une augmentation des pressions de décomposition.

Genève, Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université, Novembre 1944.

8. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens IV¹⁾

von H. Keller und H. v. Halban,

(24. XI. 44.)

A. *Andres*²⁾ hatte festgestellt, dass das farblose, bei 185° schmelzende Tetrabenzoyl-äthylen sich im Licht gelb bis orange färbt, und dass diese Färbung auch beim Auflösen erhalten bleibt; auch beim Belichten der Lösungen selbst werden diese gelb gefärbt. Bei der Lösung in Eisessig verschwindet die Färbung im Dunkeln allmählich, rascher beim Erwärmen und tritt beim Belichten wieder auf.

Andres schloss daraus auf eine umkehrbare Lichtreaktion. Im folgenden wird der Kürze halber Tetrabenzoyl-äthylen mit A, die im Lichte entstehende gelbe Verbindung mit B bezeichnet.



Es gelang ihm nicht, die gelbe Verbindung zu isolieren.

Die Weiterführung dieser Untersuchung durch H. v. Halban und H. *Geigel*³⁾ ergab, dass hier wesentlich kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Sie konnten die Verbindung B isolieren und zeigen, dass beim Entfärben der Lösung in Eisessig nicht die Ausgangsverbindung, sondern eine neue Verbindung (im folgenden als C bezeichnet) entsteht. Sie fanden ferner, dass auch Lösungen von B in indifferenten Lösungsmitteln sich im Dunkeln entfärben, wobei die Frage offen blieb, ob dabei die gleiche Verbindung entsteht, wie in essigsaurer Lösung. H. v. Halban und K. *Rast*⁴⁾ konnten zeigen, dass aus B je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Verbindungen entstehen, so wurde bei der Einwir-

¹⁾ III, *Helv.* **27**, 1253 (1944).

²⁾ *Andres*, A., Diss. Strassburg (1911).

³⁾ v. Halban, H. und Geigel, H., *Z. physikal. Ch.* **96**, 233 (1920); Geigel, H., Diss. Würzburg (1920).

⁴⁾ v. Halban, H. und Rast, K., *Z. physikal. Ch. (Bodenstein-Festband)* **107**, 303 (1931); Rast, K., Diss. Würzburg (1922).