

SUMMARY

The aldehydes corresponding to the alkylidene-bis-(5,5-dimethyldihydroresorcinols) are regenerated by hydrolytic scission in a weakly alkaline medium (pH 8–9,5).

The dimedone derivative of formaldehyde and the abnormal dimedone derivatives of α , β -unsaturated aldehydes, and of *o*-hydroxy aromatic aldehydes do not react under these conditions.

Laboratoires de Recherches de FIRMENICH & CIE, Genève

Direction: Dr. M. STOLL

34. Nachtrag zu der Arbeit Nr. 194 von H. SCHINZ und C. F. SEIDEL in Helv. 40, 1839 (1957)

(7. XII. 60)

Das nachstehend veröffentlichte Resultat war ursprünglich in der im Titel genannten Arbeit enthalten, wurde jedoch von uns aus industriellen Rücksichten bis heute zurückbehalten.

Auf Seite 1856, Zeile 10 von unten, wird eine 0,65 g betragende Fraktion 2''' vom Sdp. 100–130°/0,05 Torr erwähnt. Diese hatte man durch erneute Destillation in 3 Unterfraktionen getrennt. Der Nachlauf (0,15 g) vom Sdp. 130–140°/0,05 Torr kristallisierte grossenteils beim Stehen in der Kälte. Nach Verdünnen mit etwas Cyclohexan, Abfiltrieren und Streichen auf Ton schmolz das Produkt bei ca. 80°. Bei einmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Cyclohexan stieg der Smp. auf 80–81° und blieb hernach konstant.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,2	H 7,3	OH 0,61	OCH_3 0%
	Gef. „ 73,3	„ 7,4	„ 0,59	„ 0%

Die Substanz erwies sich als *p*-Hydroxyphenyl-butanon-(3). Die Mischprobe mit einem nach NOMURA & NOZAWA¹⁾, bzw. MANNICH & MERZ²⁾ synthetisch erhaltenen Kontrollpräparat (Smp. 80–82°) schmolz bei 80–81°. Geruch und Geschmack dieses Ketophenols sind typisch für Himbeeren. Die Verbindung hat deshalb den Namen «Himbeerketon» erhalten.

FIRMENICH & CIE, Genf

¹⁾ H. NOMURA & F. NOZAWA, Chem. Zbl. 1921, I, 1017.

²⁾ C. MANNICH & K. W. MERZ, Arch. Pharmaz. 265, 21 (1927).

35. Etude théorique des équilibres chimiques

par Sándor Fliszár

(1 XII 60)

Introduction. La présente étude concerne la réaction en phase gazeuse $AB \rightleftharpoons A + B$ dans le cas particulier où le taux de décomposition des molécules AB est considéré comme indépendant du nombre de rencontres entre ces molécules et d'autres; on envisage donc le cas où toute décomposition de molécules AB se ferait de façon spontanée. Nous conviendrons d'appeler «pur» ce type de réaction $AB \rightleftharpoons A + B$, en vue

de le distinguer d'autres réactions semblables dans lesquelles interviendraient par exemple des réactions du type $A + AB \rightleftharpoons 2A + B$. On considère le cas, plus général, où se trouvent en présence non seulement les espèces formant l'équilibre, mais aussi des substances (gaz inertes C, D, etc.) n'intervenant pas – du moins pas directement – dans les réactions.

Dans les études classiques sur l'équilibre des systèmes chimiques homogènes, on considère un système comme un espace continu renfermant des molécules; alternativement on considère cet espace comme un ensemble intégrable d'éléments de volume dV . Dans le présent travail on imagine un nouveau modèle pour représenter les phénomènes: un système homogène à l'équilibre sera décrit comme un ensemble de systèmes élémentaires de volume *fini*. On déduira, à partir de ce modèle, une équation comparable à celle, classique, exprimant la loi d'action de masse.

§ I. Conservation de l'homogénéité d'un système à l'équilibre. Considérons, avec GIBBS, un système homogène S en équilibre chimique; par homogène, GIBBS entend que le système envisagé est uniforme dans toute son étendue, aussi bien du point de vue de sa composition chimique que de son état physique.

a) Soit maintenant S divisé en parties, chacune d'elles étant homogène. En distinguant par des accents les lettres se rapportant à chacune des parties du système, il est, pour l'équilibre, en ce qui concerne les masses m_i des divers constituants:

$$\left\{ \begin{array}{l} dm'_1 + c'm''_1 + \dots = 0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ dm'_i + c'm''_i + \dots = 0 \end{array} \right. \quad (1,1)$$

Ces équations expriment que dans l'ensemble du système il ne se produit pas de variation de la quantité totale de chacune des substances présentes¹⁾; ceci, bien entendu, pendant une durée non nulle, d'où il résulte que ces équations représentent une moyenne (prise sur un intervalle de temps, même très court) pour l'état de S .

b) Si l'on considère maintenant les sommations des équations (1,1) comme étant étendues, non pas au système S entier – qui peut être supposé aussi grand que l'on voudra – mais à une partie de volume V fini de celui-ci, on écrira pour chacune de ces parcelles un système d'équations semblable à (1,1). Ainsi comprises, les équations (1,1) représentent, d'une façon imparfaite, la condition de conservation de l'homogénéité: on demande que dans une quelconque parcelle de volume V il ne se produise pas de variation de la quantité de chacune des substances présentes. Alors, pour que S soit en équilibre, il faut que les équations d'état de toutes les parcelles soient identiques (homogénéité de S).

Toutefois, si les volumes V des parcelles de S sont petits – voire même très petits – on ne peut plus écrire, pour chacune d'elles, un système d'équations semblable à (1,1) si la durée d'observation est très courte.

c) Soit ΔM une quantité, fonction de l'état d'une parcelle de volume V , représentant la différence entre le nombre de molécules d'une espèce chimique pénétrant en V et le nombre de molécules de cette même espèce quittant V dans le même intervalle de temps. Si t_a désigne le temps pendant lequel cette parcelle se trouve dans un état a et τ la durée totale d'observation, la probabilité d'un état a de la parcelle est $w_a = \lim_{\tau \rightarrow \infty} (t_a/\tau)$.

¹⁾ J. WILLARD GIBBS, Equilibre des systèmes chimiques, Ed. G. Carré & C. NAUD, Paris 1899.

La condition de conservation de l'homogénéité de S devient alors :

$$\overline{\Delta M} = \sum_a (\Delta M)_a w_a = 0 \quad (1,2)$$

pour chaque parcelle de S de volume V et pour chacun des composants de S . Ceci revient à dire qu'il ne se réalisera en aucun point de S une accumulation durable d'aucun de ses composants. On a ainsi substitué à la moyenne sur l'«espace-temps» (éq. 1,1) la moyenne, par rapport au temps, dans un espace petit et fini. Une parcelle de volume V se trouve à l'équilibre quand l'équation (1,2) est vérifiée quel que soit l'instant du début des observations.

Notons que la condition de conservation d'homogénéité se réfère à des parcelles finies, de volume V , de S : on demande donc que la composition moyenne de chacune d'elles ne varie pas dans le temps, mais on admet qu'à l'intérieur de V les molécules peuvent se trouver en tout instant en n'importe quel point, chaque point étant également probable; en plus, chaque particule est libre de se déplacer dans n'importe quelle direction, chaque direction étant également probable. Ainsi, en définitive, nous entendons par homogène que les molécules de chaque espèce sont en moyenne chaotiquement distribuées en S .

d) Soient Φ_0 le nombre - «nombre» désignant brièvement la probabilité correspondante - de molécules d'une espèce (A ou B) pénétrant en V par unité de temps et Φ_r la proportion de Φ_0 réagissant en V ; alors $\Phi_1 = \Phi_0 - \Phi_r$ est la proportion de toutes les molécules d'origine Φ_0 qui quittent V .

Si l'on considère les molécules ayant pénétré en V dans une unité de temps déterminée, on ne saurait préciser le temps nécessaire pour que celles d'entre elles qui ne réagissent pas quittent V . Par contre, en tenant compte de la succession des événements, ainsi qu'on le fait par la suite en exprimant des moyennes temporelles, on dira que Φ_1 représente la proportion de Φ_0 quittant V par unité de temps. Bien entendu, Φ_1 ne comprend pas seulement des molécules qui auraient pénétré en V durant la durée de la sortie de Φ_1 mais contient aussi des molécules qui, entrées précédemment en V , y ont séjourné pendant une durée plus ou moins longue sans entrer en réaction.

Désignons par E_0 le nombre de molécules (A ou B) naissant en V par unité de temps par décomposition de AB, et par E_r la fraction de E_0 réagissant en V . Alors, en appliquant par analogie la remarque faite à propos de Φ_1 , on dira que $E_1 = E_0 - E_r$ est la fraction de E_0 qui, par unité de temps, quitte V sans avoir réagi.

A l'aide des grandeurs ainsi définies on écrira, pour chaque constituant :

$$\Delta M = \Phi_0 - (\Phi_1 + E_1) = \Phi_r - E_1.$$

Donc, en exprimant par une barre les moyennes temporelles, on a pour chaque parcelle d'après (1,2) : $\overline{\Delta M} = \overline{\Phi_r} - \overline{E_1} = 0$. Ainsi, supprimant la barre, étant sous-entendu qu'on parle exclusivement de moyennes dans la suite, on déduit :

$$\boxed{\Phi_r = E_1} \quad (1,3)$$

Cette dernière équation, qui exprime la condition de conservation de l'homogénéité $\overline{\Delta M} = 0$, représente également l'état d'équilibre chimique du système. Pour le constater il suffit, en effet, d'écrire l'équation (1,3) sous sa forme équivalente (1,3 bis) $E_0 = \Phi_r + E_r$, qui signifie que les probabilités moyennes de réaction dans les deux sens sont égales dans la parcelle envisagée.

Considérons, par exemple, un système composé de molécules A, B et AB qui ne réagissent pas entre elles, c'est-à-dire que $A + B$ n'engendre pas de molécules AB et que les molécules AB ne se décomposent pas en $A + B$; le système serait certainement à l'équilibre si son homogénéité se conserve. Si, maintenant, les molécules AB se scindent en $A + B$, il faut, pour l'équilibre, que la contribution de l'espace – avec son contenu – assigné à chaque molécule AB aux phénomènes soit telle que dans cet espace, et pendant une durée donnée, la probabilité de synthèse $A + B \rightarrow AB$ soit (en moyenne) égale à la probabilité de dissociation $AB \rightarrow A + B$ dans ce même temps.

Ainsi, en posant $\overline{\Delta M} = 0$, on trouvera les conditions nécessaires pour que la probabilité de voir s'engendrer dans un temps donné une molécule AB à partir de $A + B$ soit égale à la probabilité de décomposition d'une molécule AB en $A + B$ dans ce même temps; pour un S donné, ces conditions dépendent, entre autres, des nombres de molécules A et B par unité de volume et de l'espace offert à cette réaction. Cette fraction de S sera appelée système élémentaire s. Le volume de s sera alors égal à la fraction du volume de S dans laquelle on trouve, en moyenne, une molécule AB, soit $V = 1/[AB]$, [AB] étant le nombre de molécules AB dans l'unité de volume.

e) Si V_s représente le volume de S, $N = V_s/V$ est alors le nombre (fini) de systèmes élémentaires contenus en S. D'après (1,1), vu que $\sum_k dm_i^k = 0$ (somme étendue à tous les sous-systèmes k du système entier), il en est de même pour $\sum_{s=1}^N \Delta M_i^s$ se référant aux systèmes élémentaires 1, 2, ..., s pour chaque constituant i, et donc également pour la moyenne:

$$\frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \Delta M_i^s = \overline{\Delta M}_i = 0.$$

Les N systèmes élémentaires – fluctuant chacun autour de $\overline{\Delta M} = 0$ – ayant des comportements égaux (homogénéité de S), il résulte de la dernière relation que l'on peut substituer dans l'équation (1,3) les moyennes temporelles pour une parcelle par les moyennes prises sur l'ensemble du système.

L'état actuel d'un système élémentaire «à un instant donné» n'intervient pas dans cette étude; nous ne nous occuperons donc pas des fluctuations autour de $\overline{\Delta M}$, mais uniquement de la solution $\overline{\Delta M} = 0$ représentant l'équilibre.

§ II. Expression de $\overline{\Delta M} = 0$ en fonction des probabilités de rencontre entre les molécules. Dénotons comme suit:

i = indice désignant les espèces chimiques;

$\varphi_{r,i}^*$ = probabilité moyenne de rencontre, en s, entre une molécule d'une espèce déterminée venant de l'extérieur et une molécule de l'espèce i;

$f_{r,i}^*$ = probabilité moyenne de rencontre, en s, entre une molécule d'une espèce déterminée née à l'intérieur de s et une molécule de l'espèce i;

E_j = générations secondaires (dans le texte);

j = indice distinguant les différentes générations secondaires avec $j = 1, 2, \dots, j$.

Pour $j = 0$ on a $E_{j=0}$ (première des générations) qui peut être soit E_0 (par décomposition $AB \rightarrow A + B$) soit la première génération secondaire $E_{j=0, sec}$;

$1/m$ = nombre des rencontres entre molécules A et B qui engendrent AB, divisé par le nombre total de rencontres $A + B$;

n_i = nombre de molécules de l'espèce i dans l'unité de volume.

A l'aide de ces grandeurs on définit les suivantes:

φ_r^* = $\sum_i \varphi_{r,i}^*$ = probabilité moyenne pour une molécule d'origine Φ_0 de rencontrer en s au moins une fois une quelconque molécule;

φ_1^* = $1 - \varphi_r^*$ = probabilité moyenne pour une molécule de Φ_0 de traverser s sans rencontrer aucune molécule;

$$\Phi_{r,i}^* = \Phi_0 \varphi_{r,i}^*; \quad \Phi_r^* = \sum_i \Phi_{r,i}^* = \Phi_0 \sum_i \varphi_{r,i}^* = \Phi_0 \varphi_r^* ;$$

$$\Phi_1^* = \Phi_0 - \Phi_r^* = \Phi_0 (1 - \varphi_r^*) = \Phi_0 \varphi_1^* ;$$

f_r^* = $\sum_i f_{r,i}^*$ = probabilité moyenne pour une molécule dont on considère $f_{r,i}^*$, de rencontrer en s au moins une fois une quelconque molécule;

f_1^* = $1 - f_r^*$ = probabilité moyenne pour une molécule dont on considère f_r^* de quitter s sans rencontrer aucune molécule.

Le calcul qui suit se réfère aux flux Φ_0 et aux générations E_0 de molécules A, dont les partenaires de réaction sont les molécules B.

a) Considérons les molécules (soit de E_0 , soit de Φ_0) qui rencontrent d'autres molécules sans réagir; ces rencontres peuvent avoir lieu en n'importe quel point de s , chaque point étant également probable (homogénéité de S). Les molécules issues de ces rencontres possèdent une égale liberté de translation dans toutes les directions de l'espace et jouissent donc des propriétés de celles ayant pris naissance en s ; elles constitueront ce que nous convenons d'appeler des «générations secondaires» E_j . On trouve ainsi:

$$\Phi_0 = \Phi_1^* + \Phi_r^* = E_{j=0, \text{sec}} + \frac{1}{m} \Phi_{r,B}^* + \Phi_1^* . \quad (2,1)$$

b) De chaque génération E_j une fraction ($E_j \cdot f_1^*$) quitte s , une autre fraction ($E_j \cdot 1/m \cdot f_{r,B}^*$) réagit en s et, finalement, une dernière fraction rencontre d'autres molécules en s sans réagir et constitue donc une génération secondaire E_{j+1} .

$$E_j = E_{j+1} + E_j \cdot \frac{1}{m} f_{r,B}^* + E_j f_1^* . \quad (2,2)$$

La fraction des molécules d'une génération $E_{j=0}$ qui quittent s est donc

$$\sum_{j=0} E_j f_1^* = f_1^* \sum_{j=0} E_j .$$

D'après (2,2): $E_{j+1} = E_j [1 - (1/m) f_{r,B}^* - f_1^*]$.

Ainsi $\sum_{j=0} E_j$ est la somme d'une série géométrique convergente de raison $[1 - (1/m) f_{r,B}^* - f_1^*]$ dont le premier terme est $E_{j=0}$. Par conséquent

$$\sum_{j=0} E_j f_1^* = f_1^* E_{j=0} \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \left[1 - \frac{1}{m} f_{r,B}^* - f_1^* \right]^j .$$

Alors

$$E_{j=0} \cdot \frac{m f_1^*}{f_{r,B}^* + m f_1^*} \quad (2,3)$$

exprime la fraction E_1 de E_0 quittant s si $E_{j=0}$ désigne E_0 ; respectivement $E_{1, \text{sec}}$ si $E_{j=0}$ désigne $E_{j=0, \text{sec}}$. En particulier, on déduit d'après la valeur de $E_{j=0, \text{sec}}$ fournie par l'équation (2,1):

$$E_{1, \text{sec}} = \left(\Phi_r^* - \frac{1}{m} \Phi_{r,B}^* \right) \frac{m f_1^*}{f_{r,B}^* + m f_1^*} . \quad (2,4)$$

c) Pour trouver l'expression pour $\overline{\Delta M} = 0$ on applique l'équation (1,3) sous la forme $\Phi_0 = E_1 + \Phi_1$ (1,3 ter). Φ_1 est la proportion de toutes les molécules d'origine Φ_0 qui sortent de s .

$$\therefore \Phi_1 = \Phi_1^* + E_{1, \text{sec}} .$$

L'équation (1,3 ter) devient ainsi $\Phi_0 = E_1 + \Phi_1^* + E_{1, \text{sec}}$; en introduisant les expressions de E_1 et $E_{1, \text{sec}}$ (2,3 et 2,4) on obtient:

$$\Phi_r^* \cdot f_{r, B}^* + \Phi_{r, B}^* \cdot f_1^* = m E_0 f_1^* . \quad (2,5)$$

d) φ_r^* a été défini comme la probabilité de rencontre entre une molécule de Φ_0 et une quelconque molécule; on désigne par

$$\varphi_{r, i}^* = \varphi_r^* \frac{\gamma_i(n_i)}{\sum_i \gamma_i(n_i)}$$

la probabilité correspondante d'une rencontre avec une molécule de l'espèce i.

$$\therefore \Phi_{r, i}^* = \Phi_r^* \gamma_i(n_i) / \sum_i \gamma_i(n_i) . \quad (2,6)$$

De manière analogue:

$$f_{r, i}^* = f_r^* \gamma_i(n_i) / \sum_i \gamma_i(n_i) . \quad (2,7)$$

Il est donc, d'après (2,6) et (2,7):

$$\Phi_{r, B}^* = \Phi_r^* \gamma_B([B]) / \sum_i \gamma_i(n_i) \quad \text{et} \quad f_{r, B}^* = f_r^* \gamma_B([B]) / \sum_i \gamma_i(n_i) .$$

e) En introduisant ces dernières deux valeurs dans l'équation (2,5) on obtient l'expression cherchée pour $\Delta \overline{M} = 0$:

$$\Phi_r^* \frac{\gamma_B([B])}{\sum_i \gamma_i(n_i)} = m E_0 f_1^* . \quad (2,8)$$

Si $1/m_1$ désigne la proportion de molécules AB se dissociant dans l'unité de temps il résulte, d'après la définition de E_0 (§ I), pour la dissociation $AB \rightarrow A + B$ «pure»: $E_0 = [AB] \cdot V / m_1$. On trouve ainsi, d'après (2,8):

$$\boxed{\frac{1}{m} \Phi_0 \varphi_r^* \frac{\gamma_B([B])}{\sum_i \gamma_i(n_i)} = \frac{1}{m_1} [AB] \cdot V \cdot f_1^*} \quad (2,9)$$

f) Les équations que nous venons de déduire (2,8 et 2,9) constituent le point de départ pour nos futures études et permettront notamment de calculer la valeur de l'expression $[A][B]/[AB]$; ainsi qu'il apparaîtra plus clairement par la suite, ces équations représentent le maximum d'information pouvant être déduit à partir de $\Delta \overline{M} = 0$ sans qu'on détermine, à l'aide de nouvelles hypothèses, la forme des fonctions φ_r^* , f_1^* , Φ_0 , et $\gamma_i(n_i)$.

Le calcul des expressions pour φ_r^* et f_r^* demande la connaissance de la nature des interactions entre les molécules qui se rencontrent. Le détail des processus de rencontre ne pouvant, en général, pas être décrit avec exactitude, il sera, par conséquent, nécessaire de formuler des hypothèses appropriées en vue de calculer φ_r^* et f_r^* ; ce que nous aurons l'occasion de faire lors d'un prochain travail, l'expérience constituant alors le critère d'acceptation des hypothèses.

Note 1. Dans le cas d'un mélange de gaz ne réagissant pas, $1/m = 1/m_1 = 0$ ($\therefore E_0 = 0$); l'équation (2,9) prend la forme $0 = 0$. L'expression pour $\Delta \overline{M} = 0$ est alors $\Phi_0 = E_{1, \text{sec}} + \Phi_1^*$ qui, avec (2,4), fournit $\Phi_0 = \Phi_r^* + \Phi_1^*$. Dans l'équation (2,3) le terme $m f_1^* / (f_{r, B}^* + m f_1^*)$ devient égal à

²⁾ A ce sujet voir p. ex.: S. CHAPMAN & T. G. COWLING, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases (1953), p. 59, 89, 92 et 273.

1, et f_r^* ne peut donc plus être comparé avec φ_r^* ; ces fonctions devenant indiscernables – ce que l'on peut dénoter symboliquement par $\varphi_r^* = f_r^*$ – on suivra par conséquent les développements classiques²⁾ concernant les probabilités de rencontre entre molécules.

Note 2. En vue de déduire la loi d'action de masse, on pose (hypothèse qui sera justifiée plus bas) $\varphi_r^* = f_r^*$, ce qui implique le traitement classique des fréquences de rencontre³⁾; donc $E_r + \Phi_r \propto [A][B] \cdot V$, d'où, en appliquant $\overline{AM} = 0$ exprimée par l'équation (1,3 bis) il résulte $[A][B]V \propto [AB]V$, c'est-à-dire $[A][B]/[AB] = \text{constant}$ (GULDBERG & WAAGE). Dans ce cas on déduit de l'équation (2,9):

$$\frac{\Phi_0 \gamma_B([B])}{[AB]} = \frac{m}{m_1} V \sum_i \gamma_i(n_i) \frac{f_1^*}{1-f_1^*}. \quad (2,10)$$

Dans ce développement on ne fait pas appel aux systèmes élémentaires (dont le volume est défini) et peut donc choisir selon convenance le volume de la parcelle de S envisagée: on la choisit sphérique et dénote son rayon par R . Pour des gaz pas trop denses on peut, en plus, raisonnablement poser $\gamma_B([B]) \propto [B] \therefore \gamma_B([B]) = a [B]$, a étant une constante. En introduisant encore $\Phi_0 = 1/4 [A] \bar{c} 4 \pi R^2 \bar{c}$, il résulte de l'équation (2,10):

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{4m}{3m_1 a \bar{c}} R \sum_i \gamma_i(n_i) \frac{f_1^*}{1-f_1^*}.$$

Le membre de droite devant être constant, il est $R \sum_i \gamma_i(n_i) f_1^*(1-f_1^*) = 1/k$ (const.);

$$\therefore f_1^* = \frac{1}{1+k \sum_i \gamma_i(n_i) R}.$$

Il est manifeste que cette expression pour f_1^* constitue l'approximation aux termes de premier degré de l'expression exponentielle classique⁶⁾ $f_1^* = \exp(-k \sum_i \gamma_i(n_i) \cdot R)$. Ainsi, en vue d'obtenir un résultat cohérent avec les expressions classiques^{2) 5)}, on dira que l'équation de GULDBERG & WAAGE représente une approximation qui sera d'autant meilleure que $k \sum_i \gamma_i(n_i) R$ est petit.

Pour un S donné – les n_i étant par conséquent définis – les expressions classiques^{2) 5)} ne sont donc cohérentes avec la loi de GULDBERG & WAAGE que pour $R \rightarrow 0$; ceci revient à dire qu'on devrait considérer S comme un ensemble de parcelles infiniment petites.

Pour $V \rightarrow 0$ il est évidemment $\lim_{v \rightarrow 0} (\varphi_r^* - f_r^*) = 0$ – ce qui justifie, à cette limite, l'hypothèse $\varphi_r^* = f_r^*$ – les probabilités de rencontre entre molécules étant nulles dans un élément de volume infiniment petit. Pour cette raison et parce que Φ_0 et E_0 sont privés de signification à cette limite, il en est de même pour l'équation (2,9).

Ainsi, du point de vue de la théorie de la conservation de l'homogénéité, la loi d'action de masse constitue le cas limite d'une loi qui, à cette limite, cesse d'exister.

Je tiens à remercier tout spécialement M. le Professeur A. J. A. VAN DER WYK de ses conseils qui m'ont été très précieux.

RÉSUMÉ

En considérant un système chimique gazeux $AB \rightleftharpoons A + B$ homogène, à l'équilibre, comme un ensemble de parcelles de volume fini, on déduit la condition de conservation de l'homogénéité du système – et, implicitement, la condition d'équilibre – au moyen d'un bilan matériel pour chacune de ces parcelles.

³⁾ Ceci revient en fait à admettre implicitement qu'un mélange de gaz en équilibre chimique doit être traité, en ce qui concerne les fréquences de collision entre molécules, comme un gaz inerte.

⁴⁾ A ce sujet voir, p. ex., LANDAU & LIFSHITZ, Statistical Physics, Oxford University Press 1938, p. 60–61.

⁵⁾ Sur ce point voir: ²⁾, p. 96.

L'équation générale ainsi déduite représente une moyenne, prise dans le temps, pour une parcelle et signifie qu'à l'équilibre il n'y a pas d'accumulation durable d'aucun des composants en aucun point du système.

On montre, à partir de cette équation, que la loi d'action de masse est un cas limite qui répond au modèle d'un système constitué par un ensemble de parcelles infiniment petites, ce qui ne correspond pas à la réalité.

Université de Genève, Ecole de Chimie

36. Optimalgesetze in der chemischen Reaktionstechnik¹⁾

von **W. F. Grütter** und **B. H. Messikommer**

(7. XII. 60)

1. Einleitung

Das allgemeine Ziel der chemischen Reaktionstechnik ist ohne Zweifel die Realisation eines chemischen Reaktionsgeschehens in technisch optimaler Ausführung. In vielen Fällen, besonders wenn die Ausgangsmaterialien kostbar sind, wird dies eine bezüglich der Ausbeute optimale Prozessführung erfordern. Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschliesslich mit diesem Problem, und zwar angewandt auf kontinuierliche Arbeitsweise. Wir sind uns durchaus bewusst, dass die Ausbeute nicht immer der ausschlaggebende Faktor sein muss und dass eine kontinuierliche Prozessführung nicht immer möglich oder wünschenswert ist. Es wird aber sehr viele Fälle geben, in welchen ein kontinuierliches Verfahren mit grösstmöglicher Ausbeute die zweckmässigste Lösung darstellt.

Es ist nun festzuhalten, was im folgenden unter dem Begriff «optimaler Reaktor» verstanden werden soll. Man kann zunächst daran denken, ein gegebenes apparatives System, hier kurz Reaktor genannt, bezüglich seiner Betriebsweise zu optimieren, also z. B. die beste Verweilzeit, die beste Temperatur usw. für diesen bestimmten Reaktor und eine bestimmte Reaktion zu suchen. Das wird oft dann der Fall sein, wenn in einer bestehenden Anlage ein neues Verfahren eingeführt werden soll. Viel allgemeiner wird das Optimalproblem aber dann, wenn die Frage nach dem speziellen Reaktor vorderhand noch offen gelassen wird, man also das einer bestimmten Art von Reaktionen entsprechende optimale Reaktorsystem sucht. Dieses, unter günstigsten Bedingungen betrieben, soll als optimaler Reaktor bezeichnet werden. Dabei wird im allgemeinen eine Optimierung bezüglich mehrerer Variablen (z. B. Temperatur, Druck, pH, Verweilzeiten usw.) anzustreben sein.

Unsere Bemühungen gehen dahin, für ganze Problemklassen allgemeingültige Optimalgesetze herauszuarbeiten und allgemein verwendbare Schemata zur numerischen Auswertung aufzufinden. Das bedingt eine adäquate Problemformulierung,

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung darüber erschien in *Chimia* 14, 363 (1960).