

de bonnes conditions ces solutions et exposerons les résultats obtenus qui sont bien conformes aux considérations et mesures du présent article.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, grâce auquel ce travail a pu être effectué.

#### SUMMARY

An apparatus has been developed for measuring the voltage at the terminals of the cell and the true effective voltage of the electrolysis in function of the current. The intersection on the  $x$  axis of the extrapolated curves gives very clearly the decomposition voltage. The method is applied successfully to cryolitic solutions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques  
de l'Université de Genève

---

### 268. Contribution à l'étude de la mésomérie IV. Approximations dans le calcul de l'énergie de liaison

par O. KLEMENT, O. MÄDER et S. HUWYLER

(31 X 60)

Sur la base de l'équation de liaison, nous avons calculé<sup>1)</sup> rigoureusement l'énergie d'un certain nombre d'hydrocarbures en tenant compte de tous les électrons de valence. Dans le cas particulier du propane il a été montré explicitement que l'énergie du niveau fondamental peut être calculée par un déterminant d'ordre 20 au lieu d'un déterminant d'ordre 229, celui-ci correspondant primitivement au problème complet de cette molécule.

Lorsque la molécule possède des symétries et que les carbones portent plusieurs hydrogènes, une simplification analogue peut être réalisée aussi dans d'autres cas. Malgré les réductions utilisées, le calcul de l'énergie devient très compliqué ou même impossible dès que la molécule est un peu plus grande; pour le butane et le pentane, par exemple, l'ordre du déterminant après réduction est respectivement 215 et 2201; le calcul de tels systèmes ne peut évidemment pas entrer en ligne de compte. Or, dans l'état actuel de la théorie, une réduction plus poussée que celle que nous avons obtenue dans III pour les déterminants, en vue de calculer d'une façon rigoureuse le niveau fondamental de l'énergie, n'est pas réalisable.

On sait cependant que dans la méthode de mésomérie, lorsque l'énergie est calculée à l'aide d'un système d'atomes à un seul électron chacun, on utilise une approximation qui consiste à admettre que certaines dispositions de valences, primitivement différentes, sont de la même importance ou sont éventuellement négligeables<sup>2)</sup>. Le

<sup>1)</sup> O. KLEMENT, O. MÄDER & B. FELDER, *Helv.* **43**, 1766 (1960), (désigné dans la suite par III).

<sup>2)</sup> L. PAULING & G. W. WHELAND, *J. chem. Physics* **1**, 362 (1933); J. SHERMAN, *ibid.* **2**, 488 (1934); R. DAUDEL & A. PULLMAN, *J. Physique Radium* **7**, 59, 74, 105 (1946); A. PULLMAN, *Ann. Chim.* [12] **2**, 5 (1947).

résultat ainsi obtenu ne diffère souvent du résultat rigoureux, obtenu avec toutes les fonctions de la série indépendante, que de 2–3%.

Cette approximation n'a pas encore été appliquée, dans le cadre de la méthode de mésomérie, au calcul de l'énergie des systèmes d'atomes avec tous les électrons de valence. Il n'est donc pas sans intérêt de savoir dans quelle mesure une telle simplification est utilisable aussi pour la molécule entière. Nous voulons considérer ici le calcul de l'énergie du propane sous l'angle de cette approximation, en utilisant non pas l'équation de liaison, mais l'équation séculaire. En effet, presque tous les calculs approchés de cette nature avaient été faits en passant par cette équation.

Les fonctions de spin ou dispositions de valences de la série indépendante du propane, utilisées pour la construction de l'équation séculaire, sont celles du tableau 4 (dans III). Les éléments du déterminant séculaire ont été calculés selon la formule indiquée par HEITLER<sup>3)</sup>, relation mentionnée aussi dans III, à l'exception du calcul des produits scalaires pour lequel nous avons utilisé le procédé indiqué dans une des précédentes communications<sup>4)</sup>. Le déterminant séculaire d'ordre 36, obtenu à partir de toutes les fonctions de la série indépendante, peut se réduire à un déterminant d'ordre 20 par la méthode, discutée aussi dans III, utilisée pour la réduction de l'équation de liaison. A partir du déterminant d'ordre 20, nous avons calculé rigoureusement la valeur de l'énergie  $\epsilon$  du niveau fondamental. Il nous a servi aussi de point de départ pour les calculs approchés de l'énergie.

**Approximations.** – Lorsque l'énergie se calcule sur la base d'un système d'atomes à un électron chacun, l'approximation en question est axée sur le groupement des figures de la série indépendante, celles-ci étant réparties en différentes catégories suivant le nombre 0, 1, 2, 3, ... de traits de valences entre atomes non voisins. Selon une dénomination fréquemment utilisée dans la méthode de mésomérie, on appelle les dispositions caractérisées respectivement par 0, 1, 2, ... traits de valences dispositions ou figures de la catégorie des inexcitées, de la catégorie des mono-excitées, de la catégorie des diexcitées, etc.; nous les désignerons simplement dispositions ou figures des catégories 0, I, II, III, ...

La simplification des calculs consiste alors, soit à attribuer à toutes les dispositions d'une même catégorie la même importance, soit à négliger les figures des catégories supérieures, soit à combiner ces deux approximations. Dans le premier cas, seul le calcul du déterminant subit une simplification radicale, dans les deux autres cas, toutes les opérations du calcul de l'énergie se simplifient.

Pour l'approximation dans le cas général, c'est-à-dire lorsque l'énergie est calculée en tenant compte de tous les électrons de valence, nous utilisons le même groupement en catégories des figures de la série indépendante. Il faut cependant tenir compte ici d'un deuxième facteur qui semble être au moins aussi important. En effet, dans le cas général, certaines figures de la série indépendante portent un ou plusieurs triangles (voir tabl. 4 dans III). Or, selon les résultats 8 et 15 du tableau p. 2175, la présence des triangles diminue sensiblement l'importance de ces dispositions, comparées à celles qui en sont dépourvues. Dans nos calculs nous avons donc tenu compte de deux facteurs: distinction des catégories et présence des triangles dans les figures.

<sup>3)</sup> W. HEITLER, Hdb. der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl., 1934.

<sup>4)</sup> O. MÄDER & O. KLEMENT, Helv. 42, 2688 (1959).

En admettant alors que pour le calcul de l'énergie l'importance de certaines dispositions de valences, primitivement différentes, peut être la même, ce qui revient à dire que les coefficients de certaines fonctions, qui sont différents dans la fonction d'approximation zéro, deviennent égaux, nous avons considéré les approximations suivantes:

*Toutes les dispositions de valences.* – 1. Toutes les figures ou dispositions de valences de la série indépendante sont considérées. Solution rigoureuse.

2. Toutes les figures sont groupées dans les catégories 0, I, II, III, IV, V et VI. Les dispositions d'une catégorie ont la même importance, c'est-à-dire le même coefficient dans la fonction d'approximation zéro.

3. Toutes les figures. Les dispositions sans triangles d'une même catégorie ont toutes le même coefficient; celles avec triangles d'une même catégorie ont aussi un coefficient identique.

4. Les dispositions des catégories 0, I, II, III et IV sont traitées rigoureusement, les autres étant négligées.

5. Les figures des catégories 0, I, II, III et IV sont traitées selon 3.

6. Les dispositions des catégories 0, I, II et III sont traitées rigoureusement, les autres sont négligées.

7. Les dispositions des catégories 0, I, II et III sont traitées selon 3.

*Toutes les dispositions de valences sans triangles.* – 8. Toutes les figures. Solution rigoureuse.

9. Les dispositions de même catégorie ont le même coefficient.

10. Les dispositions des catégories 0, I, II et III sont traitées rigoureusement, les autres étant négligées.

11. Les figures des catégories 0, I, II et III sont traitées selon 9.

12. Les dispositions des catégories 0, I et II sont traitées rigoureusement.

13. Les figures des catégories 0 et I sont traitées rigoureusement.

14. L'unique disposition non excitée.

*Toutes les dispositions de valences avec triangles.* – 15. Toutes les figures. Solution rigoureuse.

**Résultats.** – Les résultats du calcul des déterminants des approximations considérées figurent au tableau p. 2175. Nous y avons indiqué la valeur rigoureuse  $\varepsilon$ , obtenue à partir du déterminant séculaire d'ordre 20, la valeur de  $\varepsilon$  de chaque approximation ainsi que l'énergie atomique de formation  $E$  correspondante. Selon III la relation entre  $\varepsilon$  et  $E$  est donnée dans le cas du propane par  $\varepsilon = E + 368,5$  kcal. Notons que la valeur rigoureuse est identique à celle que nous avons obtenue dans III en passant par l'équation de liaison.

Nous admettons d'une façon générale que l'approximation est satisfaisante lorsque l'écart entre la valeur approchée et la valeur rigoureuse de l'énergie  $E$  est inférieur à 3%; celles dont l'écart est supérieur à 3% ne présentent pas d'intérêt.

Pour estimer la qualité des approximations conservées, il faut tenir compte de l'ordre du déterminant correspondant. Il est en effet évident que l'approximation 4, bien que le résultat soit excellent, ne présente pas grand intérêt au point de vue de la simplification des calculs, l'ordre du déterminant étant encore trop élevé. Nous retenons uniquement celles dont l'ordre du déterminant ne dépasse pas 10.

D'autre part il faut noter que malgré la simplification du calcul des produits scalaires, utilisé dans le cas du propane, la construction d'une équation séculaire correspondant à une série indépendante de 50 à 60 fonctions doit être considérée comme une limite supérieure de ce qu'on peut réaliser dans un temps raisonnable. Il s'ensuit que la réduction du nombre de fonctions ou dispositions de valences entrant dans les calculs joue un rôle aussi important que la réduction de l'ordre du déterminant. Or en éliminant la moitié des dispositions de valences, il ne reste plus que les approximations 6, 8 et 10.

Il nous semble que la plus intéressante parmi ces dernières est 10, obtenue avec  $\frac{1}{3}$  de toutes les dispositions. Ce sont des figures exemptes de triangles, où les dispositions des deux dernières catégories ont été négligées. Le résultat, obtenu avec un déterminant d'ordre 7, représente le 98,6% de la valeur exacte. On arrive ainsi à la conclusion qu'une approximation intéressante de l'énergie sur la base de l'équation séculaire peut être obtenue en négligeant complètement toutes les dispositions avec triangles et, parmi les dispositions restantes, les figures des catégories d'excitations les plus élevées. Notons finalement l'intérêt que peut avoir dans certains cas, à cause de la simplicité des calculs, l'approximation 13. Bien que ce résultat soit éliminé, puisqu'il ne représente que le 87% de la valeur exacte, elle peut servir à une première orientation.

*Résultats des différentes approximations de l'énergie de liaison du propane*

			$\epsilon$	$E$
1	36 dispositions de valences, déterminant d'ordre 20*	20*	1265,43	896,9
2	36 dispositions, déterminant d'ordre 7*	7*	1208,38	839,9
3	36 dispositions, déterminant d'ordre 11*	11*	1233,11	864,6
4	27 dispositions, déterminant d'ordre 15*	15*	1265,33	896,8
5	27 dispositions, déterminant d'ordre 8*	8*	1230,79	862,3
6	18 dispositions, déterminant d'ordre 10*	10*	1262,57	894,1
7	18 dispositions, déterminant d'ordre 6*	6*	1216,70	848,2
8	18 dispositions, déterminant d'ordre 10*	10*	1253,09	884,6
9	18 dispositions, déterminant d'ordre 6*	6*	1200,61	832,1
10	12 dispositions, déterminant d'ordre 7*	7*	1252,92	884,4
11	12 dispositions, déterminant d'ordre 4	4	1196,83	828,3
12	6 dispositions, déterminant d'ordre 4*	4*	1184,47	816,0
13	3 dispositions, déterminant d'ordre 2	2	1145,92	777,4
14	1 disposition		856,00	487,5
15	18 dispositions, déterminant d'ordre 10*	10*	438,43	69,9

\* Ces déterminants ont été calculés sur une machine Zébra à l'Institut de mathématiques appliquées de l'EPUL. Nous remercions M. le Prof. Ch. BLANC et ses collaborateurs d'avoir bien voulu faire ces calculs.

#### RÉSUMÉ

L'énergie de liaison du propane a été calculée sur la base de l'équation séculaire en tenant compte de tous les électrons de valence. La valeur est identique à celle obtenue précédemment par l'équation de liaison. A part ce calcul rigoureux, des calculs approximatifs de l'énergie du propane ont été effectués en utilisant une classification des dispositions de valences, bien connue dans la méthode de méso-

mérie, en dispositions inexcitées, monoexcitées etc., et une autre classification, caractéristique pour les systèmes d'atomes à plusieurs électrons, fondée sur la présence ou l'absence de triangles dans les dispositions de la série indépendante. Selon les résultats obtenus, l'approximation la plus intéressante semble être celle où l'on néglige toutes les dispositions de valences contenant des triangles et, parmi les dispositions restantes, celles des catégories d'excitation les plus élevées.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse)

## 269. Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -Hydroxiden

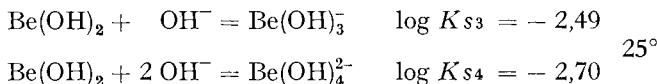
5. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Die Löslichkeit von $\alpha$ -Be(OH)<sub>2</sub> in verdünnten Säuren

von P. Schindler und A. B. Garett

(2. XI. 60)

Vor einiger Zeit veröffentlichten GILBERT & GARETT<sup>2)</sup> ihre sorgfältigen Untersuchungen über die Löslichkeit von  $\alpha$ -Be(OH)<sub>2</sub> in verdünnten Säuren und Laugen. Die Löslichkeit im alkalischen Gebiet liess sich deuten unter Annahme folgender Lösungsvorgänge:



Immerhin bereitete die Interpretation der gemessenen Säurelöslichkeit einige Schwierigkeiten. Experimentell bestimmt wurden:

$H$  = Konzentration der verwendeten Säuren ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) in Mol/l;

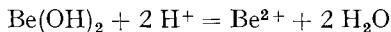
$h$  = Wasserstoffionenkonzentration in der gesättigten Lösung (Mol/l);

$B$  = Analytisch bestimmte Be-Konzentration (Mol/l).

Aus der Tatsache, dass  $B \sim (H-h)$  kann man schliessen, dass der grösste Teil des  $\text{Be(OH)}_2$  nach der Gleichung



aufgelöst wird. Zusätzlich wird noch die Reaktion



angenommen. Aus

$$H - h = Z = 2 [\text{Be}^{2+}] + n [(\text{BeOH})_n^{n+}]$$

$$B = [\text{Be}^{2+}] + n [(\text{BeOH})_n^{n+}]$$

folgt:  $[\text{Be}^{2+}] = b = Z - B$ ;  $[(\text{BeOH})_n^{n+}] = S = (2B - Z)/n$ .

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung: P. SCHINDLER, Helv. 42, 2736 (1959).

<sup>2)</sup> R. A. GILBERT & A. B. GARETT, J. Amer. chem. Soc. 78, 5501 (1956).