

La loi de répartition des vitesses moléculaires et les actions de surface (2me note)

Autor(en): **Guye, C.E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **4 (1922)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742044>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La possibilité de la production de l'hormone par la glande séparée de l'organisme paraît ainsi démontrée.

Nous avons entrepris à ce point de vue l'étude des diverses glandes endocrines.

Séance du 7 décembre 1922.

C. E. GUYE. — *La loi de répartition des vitesses moléculaires et les actions de surface* (2^{me} note).

Dans une précédente communication, j'ai montré qu'en considérant l'action dissociante résultant de chocs moléculaires comme une fonction de l'impulsion des forces développées par le choc, supposé élastique, et en combinant cette hypothèse avec la loi de répartition des vitesses de Maxwell, il pouvait se produire par unité de surface un nombre de dissociations incomparablement plus grand que par unité de volume; ce qui expliquerait dans une certaine mesure l'efficacité de certaines réactions catalytiques (voir séance du 19 octobre 1922).

Dans le cas de l'hydrogène à 0° et 760 mm le calcul numérique conduit aux résultats suivants, en donnant successivement à la composante v_0 des valeurs telles que la dissociation soit extrêmement lente, de durée moyenne ou très rapide. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après:

v_0	v_0	v_0'	Θ	Θ'
$10^6 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	8.6×10^4	2.2×10^{-10}	10 millions d'années	200 milliards d'années
0.7×10^6 »	4.9×10^{14}	7.2×10^9	15 heures*	50 années
0.5×10^6 »	1.9×10^{19}	1.09×10^{17}	1,4 secondes*	120 secondes*

Les indications qui figurent dans les dernières colonnes Θ et Θ' représentent les durées nécessaires pour dissocier un cm^3 de gaz, soit $2,71 \times 10^{19}$ molécules. Seules les réactions marquées d'un astérisque ont une durée expérimentale et sont intéressantes à retenir.

En résumé, 1° dans le premier cas où $v_0 = 10^6$, les actions de surface et les actions de volume sont toutes deux négligeables.

2° Pour $v_0 = 0,7 \times 10^6$, l'action de surface est seule appréciable.

3° Pour $v_0 = 0,5 \times 10^6$ l'action de surface est extrêmement rapide; celle de volume étant encore peu appréciable (1% environ de celle de surface).

Influence de la température. — Il était intéressant de rechercher dans quelle mesure une variation de température à pression constante agissait sur les vitesses de dissociation. Dans ce but, les formules (3) et (4) de la note précédente peuvent être mises sous la forme

$$v_T = \frac{273}{T} [M] e^{-hm v_0^2 \frac{273}{T}} \quad v'_T = \frac{273 \sqrt{273}}{T \sqrt{T}} [M'] e^{-hm v_0^2 \frac{273}{T}}$$

En calculant pour chacun des cas particuliers précédents, les valeurs du rapport $\frac{v_T}{v_0}$ pour une différence de 10 degrés, on obtient

v_0	v_T/v_0	v'_T/v'_0
$10^6 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	4.48	20.1
0.7×10^6 »	2.07*	4.3
0.5×10^6 »	1.45*	2.12*

On voit que pour les réactions dont la durée est d'ordre expérimental*, on retrouve la loi de van't Hoff, qui se trouve ainsi justifiée par des considérations cinétiques.

Il convient de remarquer que le facteur de température varie extrêmement lentement en fonction de la vitesse de la réaction et que le résultat reste à peu près le même quel que soit le gaz envisagé tant que la durée de la réaction reste du même ordre de grandeur¹.

Chocs mous. — Jusqu'à présent, nous avons envisagé le cas où le choc de la molécule gazeuse contre la paroi est idéalement élastique. Dans le cas où l'on envisage un choc « mou », c'est-à-dire lorsque la molécule cède tout ou partie de son énergie

¹ Il suffit pour avoir une même durée de prendre v_0 inversement proportionnel à la racine carrée du poids moléculaire du gaz, en ne considérant que la variation de l'exponentielle qui est la plus importante.

cinétique à la paroi, elle rebondit avec une vitesse moindre et l'impulsion des forces développées au moment du choc est plus petite. Si la molécule choquante cédait la totalité de son énergie cinétique, il faudrait que la composante normale de la vitesse de choc fût égale à $2v_0$ pour que le choc restât dissociant. En introduisant cette condition dans les formules (3) et (4), on obtient

$$\frac{v'_0}{v_0} = \frac{[M']}{[M]} e^{2hmv_0^2}.$$

On verrait alors, en substituant les valeurs numériques, que les actions de volume l'emportent de beaucoup sur celles de surface.

En résumé, lorsque les chocs moléculaires pariétaux sont élastiques, les actions de surface l'emportent sur celles de volume; lorsque les chocs sont plus ou moins mous, ce sont, au contraire, les actions de volume qui prédomineront. Enfin, dans les deux cas, les vitesses de dissociation suivent approximativement la règle de van t'Hoff à condition que ces vitesses soient de l'ordre expérimental; cette règle se trouve ainsi justifiée par des considérations purement cinétiques.

Emile CHERBULIEZ. — *Sur la détermination du degré de dissociation d'un électrolyte par l'étude de la conductibilité.*

Jusqu'à présent, l'étude de la conductibilité d'un électrolyte en solution n'a permis de déterminer le degré de sa dissociation que lorsqu'on connaissait la conductibilité moléculaire limite à dissociation complète, λ_∞ . Le degré de dissociation est alors donné par l'équation (1):

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_\infty \quad (1); \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

où on a

α degré de dissociation en fractions de l'unité,

λ conductibilité moléculaire observée pour une concentration donnée,

λ_∞ conductibilité moléculaire limite.

Pour les électrolytes forts, λ_∞ peut être déterminé par des mesures de conductibilité de solutions de plus en plus diluées