

LA THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE

ET LES NOUVEAUX PROBLÈMES DE LA DYNAMIQUE CHIMIQUE

PAR HORACE DAMIANOVICH

Docteur en chimie; professeur de l'Université de Buenos Ayres (1)

I

Introduction

Dans un des mémoires présentés à la Société de Chimie Argentine (Sociedad Química Argentina), l'auteur, qui faisait un examen des notions d'impulsion et de puissance, ainsi que du diagramme isothermique, thèmes proposés pour l'étude des problèmes de la mécanique chimique, eut occasion d'insister sur le besoin de préciser comment dans les réactions et, en général, dans les transformations physico-chimiques, évoluent la chaleur et le travail pendant le temps écoulé depuis l'état initial jusqu'au final.

On sait, en effet, par le théorème de l'équivalence que, pour trouver le travail ou la chaleur totale d'un système, il n'est pas nécessaire, en général, de connaître les états intermédiaires. Mais, simultanément, sa rigoureuse application a fait que, dans beaucoup de cas,

(1) Le travail *in extenso* a été publié par les *Annales de la Société Scientifique Argentine*, tome LXXXIV (an 1917) pages 105 et suivantes; ainsi que par la *Revista del Centro Estudiantes de Ingeniería* (n° 180; 1917). Un résumé se trouve dans la *Revista de Filosofía*, an III, n° V (septembre 1917) pages 227 et suivantes.

Ce mémoire a été présenté à l'Académie des Sciences Exactes, Physiques et Naturelles de Buenos Aires le 16 juin 1917, l'auteur étant, en ce moment, récipiendaire. — *Versión de C. C. D.*

on ait négligé le mode d'évolution de ces systèmes entre les états extrêmes et, par tant, le mécanisme de la transformation. « Il conviendrait, disait l'auteur en cette occasion, de soumettre ce problème à une revision parce que de sa résolution dépend, sans doute, la classification des reactions d'après leur caractère d'évolution. Les mesures de l'impulsion et de la puissance peuvent donner lieu a une méthode simple et exacte capable de fournir ce résultat ».

L'auteur a tâché de soumettre cet intéressant problème aux lumières des nouvelles conquêtes de la dynamique physico-chimique, et c'est le résultat de ses réflexions qu'il a déféré au jugement de l'Académie des Sciences Exactes, Physiques et Naturelles de Buenos Aires, comme apport d'incorporation.

On observe depuis longtemps chez quelques physiciens, tels que Natanson, Helmholtz, Duhem et Marcelin, une tendance bien marquée vers l'établissement d'une dynamique énergétique qui, comme cas particulier, comprendrait notre statique.

Duhem utilise le potentiel thermodynamique et démontre que les principes de l'énergétique peuvent s'exprimer sous la même forme employée par Lagrange dans sa Statique. Et pour passer des lois de l'équilibre a celles du mouvement dans les *transformations irréversibles*, Duhem choisit un procédé qui, comme l'observe Marcelin, vient dès le premier moment à l'esprit du physicien: c'est d'étendre la méthode de d'Alembert en ajoutant des termes complémentaires aux équations de la statique énergétique. Mais, malgré l'effort réalisé par ce physicien dans des circonstances diverses, il n'a pu obtenir des données précises sur la forme des termes à ajouter.

Natanson (1896) et avant lui Helmholtz (1886), ont soutenu des idées analogues. A cause du manque de précision signalé plus haut, l'expérimentateur, dit Marcelin, qui se verrait dans le cas d'exposer ses résultats, ne serait pas satisfait; insensible aux beautés de la vue d'ensemble, il sacrifierait la *généralité* à une formule qui ne serait en somme que la traduction d'un cas particulier. De cette façon, ont été constituées sans aucun lien entre elles, toutes les règles particulières de la dynamique physico-chimique, telle que cette science se trouve exposée dans les ouvrages classiques de Van't Hoff et de Nernst.

Van't Hoff (1), après avoir signalé la différence essentielle qui exis-

(1) *Leçons de chimie-physique, professées à l'Université de Berlin*, traduction française, première partie: *La dynamique Chimique*, page 74, 1896.

te entre les études de l'équilibre et de la vitesse de réaction, où le temps figure comme un nouveau facteur, ajoute ceci : « On comprend que cette nouvelle étude soit moins avancée que la précédente, par la simple raison que la thermodynamique ne peut fournir aucune solution directe des problèmes où intervient le temps; jusqu'à présent cette branche de la science, n'a pû que régir les états définitifs: ceux d'équilibre ». Voilà pourquoi *on n'a pû exposer, comme dans les équilibres, l'ensemble des phénomènes qui sont des conséquences de lois bien établies, ou du moins très probables*. Les lois de la vitesse de réaction doivent se trouver d'accord avec celles de l'équilibre qui s'établit finalement.

Dans toute réaction intervient « l'affinité » ou « force impulsive », ainsi qu'une force retardatrice qui peut provenir de l'éloignement matériel des corps actifs ou de la viscosité du milieu; la force impulsive dépend, selon Van't Hoff, de l'état actuel du corps ou du système de corps et de la *voie qui conduit à l'équilibre final* (1).

Pour donner une mesure mécanique de l'affinité, Van't Hoff prend comme exemple la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc, et il applique les deux principes de la thermodynamique, en démontrant ainsi que le jeu des affinités peut produire dans un corps, ou dans un système de corps, un travail déterminé jusqu'au moment de l'équilibre; travail qui peut, quelque fois, être exprimé et lié à la force impulsive, par une relation simple. Mais le signe du travail total définit celui de la force impulsive, seulement quand le phénomène reste constant depuis le commencement jusqu'à la fin, c'est-à-dire, tout autant que la *même action s'exerce à chaque instant*. Si des changements de concentration se produisent, la force impulsive est différente à chaque instant et elle s'annule au moment de l'équilibre.

On voit par là que Van't Hoff avait déjà l'idée générale d'une relation intime entre les variations de la force impulsive ou affinité, et celle des vitesses. « La vitesse semble dépendre de la différence des valeurs de certaines fonctions de la concentration des corps ou des systèmes de corps qui se transforment; l'égalité de ces deux valeurs est la condition d'équilibre ».

En revanche, Nernst, conclut catégoriquement que la vitesse ne

(1) *Loc. cit.*, page 185; *Vitesse de réaction et équilibre dans les milieux non condensés (gaz raréfiés ou solutions diluées)*, et BERTHELOT, *Annales de chimie et de physique*, 65, 68; GULDBERG et WAAGE, *Journal f. pr., chem.*, 19, 83; PLANCK, *Volesungen über Thermodynamik*, page 217, 1897.

peut être une mesure de l'affinité, parce que dans les réactions des résistances éventuelles interviennent. Mais, ni Nernst, ni les autres physico-chimistes qui ont invoqué ces «résistances», n'ont guère donné aucune idée précise sur leur nature.

Cependant, Berthelot et Nernst, ont attiré l'attention sur la nécessité de tenir bien compte du facteur temps dans les études chimiques et thermodynamiques.

Berthelot, dans son classique *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, signale le fait que, pendant plusieurs années, on a négligé en chimie le rôle du temps-surtout dans les systèmes homogènes.

Lorsqu'il traite la loi de la vitesse des décompositions, il fait voir la grande influence qu'a la vitesse de réaction dans l'emploi des substances explosives.

Et Nernst, dans sa synthèse *Sur quelques nouveaux problèmes de la théorie de la chaleur* (1), dit textuellement: « Enfin (et là se trouve leur plus grande limitation), il manque aux formules de la thermodynamique, la notion du temps; vitesses de masses en mouvement, vitesses de réactions, vitesses de diffusions, toutes grandeurs qui, dans chaque changement réel, sont pour l'expérimentateur d'une importance capitale, échappent par conséquent à l'avance du traitement d'après les principes de la thermodynamique; et quoique celle-ci constitue une arme puissante entre les mains d'un homme de science, c'est méconnaître sa nature que lui attribuer une généralité illimitée ou de prétendre pouvoir se passer d'autres moyens auxiliaires fournis par la logique.

« Et je dois ajouter que la nouvelle proposition de la thermodynamique, tout en ayant augmenté le nombre des rapports de mesure connus et tout en étant appelée à l'augmenter encore davantage, à la suite de son application et de son développement ultérieur, ne change rien à cet état de choses, car elle est naturellement soumise *tout au moins* aux mêmes limitations que la deuxième proposition de la thermodynamique ».

Ostwald, de son côté, a énoncé la proposition suivante (1892): *Entre toutes les transformations d'énergie possibles, aura lieu celle qui, en un temps donné, produit le plus grand changement.* Selon Chwolson (2), cet

(1) *Scientia*, I-X, 1911 (traduit par Jankelevitch, Bourges).

(2) *Traité de Physique*, tome III, fascicule II, page 502, 1910; traduction de Davaux (voyez *Lehrb. d. allgem., chemie*, 2, page 37, 1892).

axiome d'Ostwald va plus loin que les deux principes, car entre tous les phénomènes possibles qui correspondent à ces deux propositions, il indique quel est celui qui, effectivement, se produira. Cette proposition a été discutée par Neumann, Boltzmann, Foster et d'autres physiciens; et comme on n'a plus insisté sur elle, il est à supposer qu'on n'a pu trouver des arguments suffisants pour l'établir définitivement. La nouvelle orientation de la dynamique énergétique permettra peut-être, de donner un caractère plus concret et défini à cet important problème.

René Marcelin, pendant ces dernières années et après un grand nombre de travaux de grande portée pour la mécanique chimique, a résolu le problème important de trouver la fonction qui lie la vitesse de transformation et l'affinité, problème qui, comme nous l'avons déjà dit, n'a pu être, jusqu'à présent, résolu par la thermodynamique. Car cette dernière science nous enseigne que, pendant la transformation qu'éprouve le système en évoluant d'un état d'équilibre à un autre, certaines quantités, comme l'entropie et les potentiels thermodynamiques, liés à l'état du système, varient toujours dans le même sens, mais elle ne peut nous donner la loi qui préside cette variation, c'est-à-dire, *la loi de la vitesse*. Cela signifie que *les deux principes de l'énergétique peuvent servir à construire la statique, mais non la dynamique*.

Pour remplir ce vide, le susdit physicien chimiste de la Sorbonne, soumet le problème à une nouvelle révision et, après une étude consciencieuse, il établit un nouvel énoncé qui sert de base à l'établissement de la dynamique énergétique, dont la statique actuelle n'est qu'un cas particulier.

Au moyen d'un processus opposé à celui suivi par Duhem, Marcelin essaie de trouver un caractère commun aux règles de la dynamique physico-chimique; et, *hors de toute hypothèse, par une élection convenable de variables, il fait voir qu'on peut résumer en une seule égalité, toutes les lois particulières relatives à l'évolution des systèmes irréversibles. Il trouve cette simple traduction littérale des faits, en langage thermodynamique, mettant en évidence dans toutes les formules empiriques, l'expression nommée par Gibbs « affinité ».*

C'est ainsi que Marcelin établit, en 1910, la fonction qui lie la vitesse de transformation avec l'affinité. Chose intéressante: quelques jours après, les professeurs Kohnstamm et Scheffer, de l'Université d'Amsterdam, a boutissaient, pour les réactions dans un milieu homogène, à un résultat à peu près égal. Ce fait constitue, comme l'observe Marcelin, une justification de la formule exponentielle. Le mémoire

de Marcelin a été présenté à la Académie de Sciences de Paris le 5 décembre 1910; celui des professeurs hollandais, le 20 décembre de la même année. Marcelin trouva, plus tard, la signification théorique de la fonction en question.

Il prit comme point de départ pour cela, la règle de la distribution de Boltzmann-Gibbs; et dans sa remarquable proposition, qui constitue la synthèse de tous les travaux, il formule la *loi de la variation des vitesses et des affinités correspondantes à deux époques différentes*. L'auteur commente ce travail, en s'y arrêtant un peu car il est étroitement lié avec ses propres travaux, synthétisés dans la présente étude.

Comme il s'agit ici d'une introduction historique, l'auteur croit convenable d'exposer quelques antécédents, de manière à indiquer comment on a pu vaincre une difficulté que l'auteur a rencontré après avoir trouvé par le calcul la relation qui lie les variations des vitesses avec la concentration et le temps.

Dans son premier mémoire, publié dans les *Annales de la Société de Chimie Argentine*, l'auteur avait pu — en se basant sur le concept d'accélération et en soumettant à une transformation mathématique simple les équations différentielles de la cinétique chimique — trouver une expression logarithmique générale applicable aux réactions homogènes isothermiques. Ces résultats furent communiqués au professeur Marcelin, de qui l'auteur désirait connaître l'opinion, car, il existait une certaine divergence touchant l'introduction des dérivées secondes par rapport au temps dans les susdites équations. Il reçut de Marcelin une lettre qui fut pour lui un vrai stimulant.

Sans entrer ici dans de plus grands détails sur la manière dont les principales observations faites par Marcelin, dans sa réponse, furent sauvées par l'auteur — observations qui portaient plutôt sur la forme de l'exposition que sur le fond du problème — il y a cependant lieu de dire que, en différentiant les équations de la vitesse, et en intégrant ensuite, l'auteur n'obtenait pas de nouveau la fonction primitive ce qui aurait rendu inutile l'introduction de $\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)$, mais bien *une nouvelle fonction* de la concentration et du temps, représentée par l'intégrale d'un polynôme, dont la signification physique était à trouver, de manière à éliminer la deuxième partie, quelque peu abstraite, de la loi en question. L'auteur démontrait simultanément l'analogie qui devait exister entre la valeur de l'intégrale mentionnée et celle de la force chimique (ou affinité de Gibbs) développée entre les mêmes intervalles de

temps, tout en faisant voir la nécessité d'introduire le concept d'*impulsion chimique* qui facilitera la recherche, dans chaque système en évolution, d'une *aire caractéristique*. La fonction exponentielle trouvée par Marcelin jouait un rôle important dans l'établissement de ce nouveau problème entamé déjà dans le second mémoire de l'auteur. Une nouvelle et dernière réponse de Marcelin, tué à la guerre (septembre 1914) fut pour l'auteur un nouveau et précieux stimulant: cette réponse d'une loyauté scientifique bien peu commune, a donné lieu aux autres travaux publiés par l'auteur, et qui se rapportent surtout à la puissance, à l'impulsion et à la classification cinétique que Marcelin prévoyait. En résumé, Marcelin et l'auteur sont arrivés à la loi de la variation des vitesses en suivant deux routes différentes, Marcelin l'a établi, d'une façon explicite, dans sa thèse magistrale de juillet 1914, au moyen de la méthode énergétique; d'un autre côté, l'auteur, en partant des équations de la cinétique chimique, parvint (en décembre 1913) à lier les susdites variations correspondantes aux transformations de divers ordres, avec le concentration, différente à chaque instant, de l'évolution du système. L'auteur ne prétend faire aucune comparaison entre cette partie de son étude et la grande portée du travail de Marcelin, puisque ce dernier a trouvé cette relation en fonction des affinités, telles que les a introduit Gibbs dans la mécanique énergétique; tandis que l'auteur l'a déterminé seulement en fonction du temps, qui est donné par la valeur d'une intégrale dont la signification physique ne put être établie que quand Marcelin eut formulé sa proposition.

En associant ces deux efforts on arrive à l'équation fondamentale

$$\log v' - \log v'' = K \int_{t'}^{t''} P_{(x)}^{n-1} dt = \frac{A' - A''}{RT}$$

très complète, du moment qu'elle permet de calculer la variation des affinités en fonction de la concentration et du temps.

Dans la communication de l'auteur à la Société de Chimie Argentine (session du 1^{er} juillet 1915) il a présenté le diagramme chimique isothermique (qui comprend les courbes des travaux et des forces en fonction du temps) comme propre à établir une réelle comparaison entre « deux mécanismes chimiques » qu'il faut prendre dans des états chimiques relatifs à la même époque, et comparer leurs impulsions et leurs puissances respectives. Il fit voir, au surplus, le besoin de tenir compte des *états intermédiaires* de façon à établir une comparaison et étudier le mécanisme intime des transformations.

Ces conclusions furent de nouveau considérées, en 1915, dans un mémoire présenté à la même Société, où il cherchait une interprétation mécanique de la chaleur de réaction. Finalement, dans la session du 21 mai 1916, l'auteur, en partant de l'équation fondamentale antérieure, put ébaucher une classification des transformations physico-chimiques.

Le professeur Camille Meyer, dans une importante étude publiée par les *Annales de la Société Scientifique Argentine*, admit l'introduction, dans les équations de la cinétique chimique, des dérivées secondes par rapport au temps qui expriment l'accélération. Et en partant du concept cinétique de Boltzmann, tout en introduisant l'idée du domaine sensible uniformément distribué autour de l'atome, il trouva, par le calcul des probabilités, une expression exponentielle analogue à celle de Marcelin.

Le « concept d'accélération chimique », également exprimé sous la forme mathématique par une dérivée seconde, que Duhem a développé pour la première fois dans sa mécanique chimique en fonction des potentiels thermodynamiques et de la vitesse, fait l'objet d'une spéciale attention de la part du professeur Aldo Mieli, de l'Université de Rome, à qui l'on doit aussi la notion de « puissance instantanée de la chaleur » dans les réactions chimiques; notion sur laquelle l'auteur s'arrêtera dans le cours de son mémoire.

Voici ce que monsieur Ph. Cuyé, professeur de chimie générale de l'Université de Genève et directeur du *Journal de chimie physique*, pense relativement aux notions d'impulsion et de puissance (1).

« Quant aux fonctions de « puissance chimique » et d'« impulsion chimique » que l'auteur propose d'introduire dans la science, présentent-elles bien des grands avantages pour exprimer l'évolution d'un système comme le pense l'auteur? Il est difficile de se prononcer à ce sujet tant que ces fonctions n'ont été appliquées à aucun cas concret. Elles semblent cependant intéressantes surtout peut-être l'« impulsion chimique » qui étant proportionnelle à l'affinité en jeu et au temps nécessaire pour qu'une transformation s'effectue fournirait, semble-t-il, une mesure de l'inertie chimique. Si ses fonctions peuvent intéresser les physico-chimistes, il est peut-être exagéré de consacrer une vingtaine de pages à les leur faire connaître sans en donner application à des cas spéciaux. Dans ces conditions, le mémoire est à retoucher

(1) PHILIPPE GUYE, *Note sur le mémoire de Mr. Damianovich*, 8 décembre 1915; remise à la Société de chimie-physique de France par ce professeur.

dans tous les cas pour la forme; elle gagnerait beaucoup si l'auteur pouvait trouver moyen d'appliquer à un cas concret les notions théoriques qu'il expose.»

Cette opinion émise à l'occasion de l'envoi de ses études sur l'impulsion et la puissance, fait par l'auteur à la Société de Chimie-physique de France, ne fit qu'augmenter son zèle, car ce jugement du professeur Guye se rapporte à un problème non encore posé d'une façon explicite: du reste, les soit-disant «grands avantages» attendus de ces notions, sont des espérances émises par Marcelin. Quant au manque d'applications concrètes, l'auteur a fait un effort en ce sens, et il croit avoir obtenu des résultats suffisants; c'est ce qu'il tâche de démontrer dans le chapitre où il s'occupe des études particulières aux réactions mono et plurimoléculaires, réversibles et latérales, phénomènes chimiques du cadre d'analogie de Marcelin, etc.

La synthèse préliminaire du travail ayant été aussi exposé, l'auteur examine les détails du problème en le considérant tour à tour sous les points de vue de la cinétique physico-chimique, de la dynamique énergétique et de la mécanique atomico-moléculaire, pour s'occuper ensuite des «cas anormaux»: phénomènes d'hystéresis; ainsi que des causes historiques qui ont fait retarder le premier mouvement consistant à l'application des concepts et des principes de la mécanique rationnelle, au champ de la chimie et de la physique moléculaire, mouvement qui avait donné, au commencement, des résultats si engageants; dans ce même chapitre, l'auteur essaie de mettre en évidence les résultats de l'application stricte du théorème de l'état initial et de l'état final, et de la nécessité d'établir au plus tôt et sur des bases solides, les lois et les principes qui régissent l'évolution des systèmes physico-chimiques à travers les états intermédiaires entre ces extrémités qui sont, apparemment, de nature statique (Principes de l'équivalence dynamique).

II

Résumé et conclusions

Le deux principes de la thermodynamique ne permettent pas de prévoir l'évolution des systèmes physico-chimiques à température et pression constante, car, du moment que la variable *temps* n'a pas été introduite dans ses équations, on ne peut en déduire les lois de la variation des l'entropie, des potentiels, etc., quand ces systèmes pas-

sent d'un état initial a un dernier état; ou d'un état d'équilibre, a un autre état d'équilibre. En se basant sur eux on n'a pu qu'établir la *statique énergétique* et le principe d'équivalence statique.

ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME PHISICO-CHIMIQUE
ISOTHERMIQUE

A. — *Principe*

1. *Point de vue de la cinétique chimique.* — Sans faire d'hypothèse sur le mécanisme interne des transformations, et en prenant seulement pour base le fait général de la *vitesse variable* de leur développement, on arrive a pouvoir introduire dans la cinétique physico-chimique, le concept d'accélération.

En appliquant cette idée directrice aux équations différentielles de la vitesse de transformations, on obtient, pour l'accélération et pour la variation des vitesses des isothermes homogènes, les formules générales suivantes :

$$J = \frac{d^2x}{dt^2} = -K \frac{dx}{dt} P_{(x)}^{n-1}$$

et

$$\log v' - \log v'' = K \int_{v'}^{v''} P_x^{n-1} dt \quad (I)$$

dans lesquelles x exprime la quantité de substance qui s'est transformé dans le temps t ; K est le coefficient de vitesse et $P_{(x)}^{n-1}$ un polynome fonction de x d'un degré $n - 1$, n désignant l'ordre de la reaction. Ces expressions s'appliquent aussi aux systèmes complexes ou interviennent des réactions simultanées du meme ordre (latérales et réversibles). Dans ce cas, la constante K equivaut a la somme des constantes K_1, K_2, \dots, K_n correspondantes a chacune des réactions partielles (principe de l'indépendance des réactions simultanées).

2. *Point de vue de la mécanique énergétique.* — Le nouvel enoncé de la dynamique énergétique donné par Marcelin (1) permet a la thermo-

(1) Les variations des logarithmes népériens de vitesses sont proportionelles aux variations des affinités, définies par les coefficients $\frac{dY_A}{dN_A}$, Y étant l'énergie utilisable ou libre.

dynamique, de prévoir l'évolution des systèmes physico-chimique, ainsi que de donner un caractère plus pratique au concept d'affinité de Gibbs et d'établir une relation entre ce paramètre et les valeurs de la vitesse au moyen de la formule

$$\frac{dN}{dt} = M \left[\exp\left(\frac{A_{1E} - A_1}{RT}\right) - \exp\left(\frac{A_{2E} - A_2}{RT}\right) \right] \quad (\text{II})$$

dans laquelle M est une constante qui dépend de la température et de la nature des corps en présence, R la constante des gaz, et A_1, A_2, A_{1E}, A_{2E} les affinités des systèmes : régressif (indice 1), et progressif (indices 1E et 2E). Cette formule, libre de toute hypothèse, est une traduction littérale et synthétique de l'expérience; elle se présente comme une généralisation de la thermodynamique classique, tout en ayant une signification théorique dans le principe de l'équipartition de l'énergie.

Si l'on associe les résultats, on arrive à l'équation

$$\log v' - \log v'' = \frac{A' - A''}{RT} = \frac{\left(\frac{d\Psi'}{dn}\right)_v}{RT} - \frac{\left(\frac{d\Psi''}{dn}\right)_{v'}}{RT} = \int_{v'}^{v''} P_{(x)}^{n-1} \bar{d}t \quad (\text{III})$$

qui permet de calculer la valeur de l'affinité à chaque instant $\left[\left(\frac{d\Psi'}{dn}\right)_v\right]$ ou A'' si l'on connaît l'affinité initiale $\left[\left(\frac{d\Psi'}{dn}\right)_v\right]$ et la variation des vitesse pendant le temps écoulé.

Quand on a $n = 1$, il en résulte :

$$\left(\frac{d\Psi'}{dn}\right)_v - \left(\frac{d\Psi''}{dn}\right)_{v'} = RTKt,$$

c'est-à-dire que dans les réactions monomoléculaires et dans les phénomènes physico-chimiques représentés par le même type d'équations, les variations des affinités correspondantes à deux époques de l'évolution du système sont proportionnelles au temps écoulé quelque soit son état de concentration. En revanche, si $n > 1$ (bi ou plurimoléculaires) ces variations s'expriment par une fonction qui dépend à chaque instant de la concentration.

Le caractère abstrait de l'intégrale précédente résulte ainsi éliminé, car elle représente la variation des affinités ou la chute totale de potentiel chimique entre deux époques données par les limites t' et t'' .

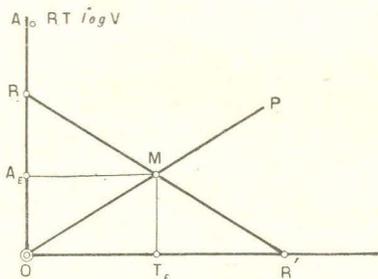
Quand il s'agit de systèmes depourvus de «resistances passives» qui suivent la loi $PV = RT$, on peut obtenir la valeur de l'affinité a chaque instant, en partant des données numériques de la vitesse de transformation, au moyen de la formule

$$\left(\frac{d\Psi^*}{dn}\right)_{v'} t = - RT \log v' + c - K \int P_{(x)}^{n-1} dt$$

dans laquelle c est une constante (pour chaque système) qui se détermine, d'une fois pour toutes, en fonction de l'affinité et de la vitesse initiales

$$\left[c = RT \log v' - \left(\frac{d\Psi^*}{dN}\right)_{v'} \right]$$

Dans le cas particulier des *monomoléculaires*, les deux courbes $RT \log v = f_1(t)$ et $\frac{d\Psi^*}{dn} = f_2(t)$ ont la même forme linéaire ainsi que la même valeur d'ordonnée a l'origine, elles admettent également comme tangente commune, la constante des vitesse. Cette constante acquiert ainsi une signification énergétique définie, car elle donne la mesure (pour chaque isothermique) de la chute de potentiel chimique entre deux époques infiniment voisines.



Si le système monomoléculaire est réversible on aura, au point d'intersection M, de la courbe RR', de régression avec la courbe OP de progression, les valeurs T_E et A_E respectivement, du temps et de l'affinité dans l'équilibre. La constante de l'équilibre K donne, pour ce point et pour les autres, les suivantes relations entre les chutes élémentaires de potentiel chimique des deux systèmes :

$$\frac{dA_1}{dt} \cdot \frac{dA_2}{dt} = - \frac{K_1}{K_2} = - K.$$

L'aire ORR' exprime la valeur numérique de l'impulsion de la force chimique pendant le temps OR', car elle représente géométriquement l'intégrale

$$I = \int_v^{v'} (A' - RTKt) dt = A't - KRT \frac{t^2}{2}$$

et la formule

$$\left(\frac{d\Pi}{dt}\right)_{v''} = (A' - RTKt) v''$$

exprime la *puissance chimique instantanée*.

Quant il s'agit des *plurimoléculaires*, le problème est plus complexe car il faut trouver pour des réactions de chaque ordre, la valeur de l'intégrale du polynôme $P_{(x)}^{n-1}$ et ensuite l'introduire dans les expressions

$$I = \int_{v'}^{v''} \left[A' - KRT \int_{v'}^{v''} P_{(x)}^{n-1} dt \right] dt$$

$$\left(\frac{d\Pi}{dt}\right)_{v''} = \left[A' - KRT \int_{v'}^{v''} P_x^{n-1} dt \right] v''.$$

Cet inconvénient se sauve en construisant expérimentalement la courbe qui donne les variations du polynôme en fonction du temps et en déterminant ensuite l'aire : ou bien encore, en mesurant les vitesses qui correspondent à deux époques différentes, et en cherchant la différence de ses logarithmes.

3. *Point de vue de la mécanique atomique.* — Marcelin, en se basant sur cette idée, déjà assez généralisée, que dans un système en évolution une faible fonction seulement des molécules est capable d'entrer en action en un moment donné, arrive, par déduction, en appliquant les principes de l'équipartition de l'énergie de Boltzmann-Gibbs, à établir la formule exponentielle II.

Assimilant une molécule à un système complexe dont l'état, à chaque instant, dépend des coordonnées généralisées (mécanique de Lagrange) et des moments généralisés (variables de Hamilton), Marcelin trouve que les vitesses des molécules des systèmes regressif et progressif qui traversent la surface critique divisoire de l'espace représentatif, les équations suivantes :

$$dn_1 = dt\lambda_1 \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \quad \text{et} \quad dn_2 = dt\lambda_2 \exp\left(-\frac{A_2}{RT}\right)$$

ou encore,

$$v = M \left[\exp\left(\frac{A_{1E} - A_1}{RT}\right) - \exp\left(\frac{A_{2E} - A_2}{RT}\right) \right]$$

(parce que $A_{1E} = A_{2E}$ en équilibre).

Cette démonstration d'une formule qui avait été déjà trouvée par le méthode des analogies mécaniques, est valable dans tous les cas sauf dans ceux qui se relationnent avec les phénomènes dont il est impossible de mesurer les vitesse par nos moyens d'observation (phénomènes explosifs).

Quand on mesure la *vitesse de réaction*, on mesure aussi a une constante près, le nombre de molécules qui, à une même époque, traversent la surface critique.

Il faudra peut-être introduire des modifications dans la théorie cinétique de manière que son application aux cas des phénomènes chimiques où interviennent des forces très intenses, résulte plus legitime. Si l'on admet que la chaleur de réaction est due a la déformation produite par le choc des atomes qu'attire la force d'affinité, et si l'on représente ces derniers comme des noyaux entourés de sphères d'autant plus grandes que plus grande est cette force, on en conclue que la probabilité d'une rencontre et, par conséquent, que le travail et la chaleur développée dans l'unité de temps, ainsi que la vitesse de réaction, varieront dans le même sens que la susdite force.

B. — Applications

Les paramètres ou *variables d'évolution* tels que v , $\frac{d\Psi^*}{dn}$, $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\Psi^*}{dn}\right)$, $\frac{d}{dt}(\log v)$, $\frac{d\Psi^*}{dt}$ et $\int \frac{d\Psi^*}{dN} dt$, peuvent être pris comme base pour la classification énergétique des transformations physico-chimiques et pour l'établissement d'un système d'équivalence dynamique.

1. Essai de classification dynamique des transformations physico-chimiques

Première catégorie : les variables d'évolution (la vitesse et l'affinité instantanées exceptées) ne dépendent pas de la concentration de chaque instant. — A. Le coefficient K dépend de la température : a) réactions chimiques monomoléculaires irréversibles, réversibles et latérales (de même ordre); b) transformations physico-chimiques : dissolution, diffusion simple, évaporation et sublimation, deshydratation de cristaux. B. Le coefficient K ne varie pas avec T : a) transformations radioactives considérées comme monomoléculaires; b) transformations photochimiques monomoléculaires.

Deuxième catégorie : les variables de l'évolution dépendent de la concentration a chaque instant. — A. Transformations dans lesquelles il n'intervient pas d'agent chimique capable de modifier la vitesse; réactions bi et plurimoléculaires, irréversibles et réversibles; réactions successives. B. Transformations dans lesquelles intervient un agent catalysateur : catalyse simple, autocatalyse, catalyses complexes (dias-tases, etc.).

2. Le diagramme énergéico-dynamique comme base pour établir l'équivalence des systèmes en évolution

L'intersection de la *surface caractéristique* avec les plans respectivement orthogonaux aux trois axes $\left(\Psi \text{ ou } \frac{d\Psi}{dn}\right)$, T et t détermine trois systèmes de lignes : les *isodynamiques* ou *isoénergétiques*, les *isothermiques* et les *isochrones*.

L'équivalence des systèmes isothermiques en évolution devant être dynamique, il faut les prendre dans des états isochrones, et comparer les forces, les travaux, les impulsions, et les puissances (pour l'unité de concentration initiale).

Le théorème des états initial et final, et les diagrammes de la thermodynamique classique, ne peuvent donner que l'*équivalence statique*, du moment qu'elles éliminent complètement les états intermédiaires, et la variable temps.

Il faut encore chercher s'il existe quelque relation entre les variables thermiques totales et les données numériques de la vitesse de transformation.

La comparaison des deux résultats permettra, peut-être, de déterminer, dans les transformations « anormales » l'inertie chimique ou les résistances qui peuvent s'opposer à l'évolution du système.

Autres concepts relatifs à l'évolution des systèmes physico-chimiques

Les recherches relatives à la transformation des corps radioactifs, déjà généralisées touchant à quelques corps chimiques connus, mettent en évidence le nécessité de considérer la vitesse du système et la succession des états intermédiaires, à fin d'arriver à définir une caractéristique importante de l'évolution du susdit. Ainsi, la *durée moyenne de la vie*, a une valeur qui dépend de l'aire fermée par la courbe $x = f(t)$ et de la forme de cette dernière.

Pour compléter l'énoncé de la loi générale de l'évolution des systèmes physico-chimiques, il est indispensable de continuer la revision des principes de la dynamique-chimique, en y comprenant l'étude des phénomènes plus complexes, par exemple, celui qui est connu sous le nom d'hystérésis chimique, donc l'évolution dépend de tous les états au moyens desquels on passe d'un système initial a un autre final.

Dans la première étape Berthollet imprime une tendance *mécanique* au principes de ce que nous pouvons aujourd'hui nommer *Chimie rationnelle*, permettant ainsi a Wilhelmy, Guldberg et Waage et successeurs, la fructueuse application de l'analyse mathématique et des principes plus modernes de la mécanique. Une fois que l'on a introduit le concept de vitesse de réaction et des lois qui la régissent ce phénomène de nature essentiellement dynamique, la *cynétique chimique* a été en fait établie.

Dans la seconde étape, ce mouvement, commencé avec un si grand succès, fut arrêté par l'énorme augmentation des applications des principes de la thermodynamique de Carnot-Clausius et de Meyer dans le terrain de la chimie. Le travaux de Gibbs, Helmholtz, Hertzmann, Le Châtelier, Van't Hoff, Duhem, Thomson, Berthelot, Planck et Nernst consolidèrent l'établissement de la statique énergétique, en permettant une mesure thermodynamique de l'affinité par la détermination du travail maximun.

Finalement Marcelin, en suivant le chemin tracé par ceux qui le précédèrent, complémenta les principes de la thermodynamique, de manière a prévoir l'évolution des complexes physico-chimiques. Prenant pour point de départ le concept d'affinité que Gibbs énonça a titre de généralisation de la mécanique de Lagrange, il trouva une fonction qui lie l'affinité ou force chimique, avec la vitesse de transformation; la dynamique énergétique fut des lors établie. L'introduction de d'autres concepts mécaniques, par exemple, de l'impulsion et de la puissance (paramètres d'évolution) devint, dès lors, possible : de même que la classification énergétique des transformations physico-chimiques et que l'établissement des bases d'un possible système d'équivalence dynamique.

Bref, l'orientation exclusive vers les principes de la thermodynamique, et spécialement le théorème des états, initial et final, qui néglige complètement les états intermédiaires et le mécanisme intime des transformations effectuées a température constante, ont été cause de l'omission signalée.

La discussion future devra éclaircir définitivement les problèmes posés de façon à voir jusqu'où les nouveaux concepts, les nouvelles expressions et les nouveaux diagrammes permettront d'étudier l'évolution des systèmes physico-chimiques.

Une fois que les principes et la méthode seront établis d'une façon générale, il restera encore beaucoup à faire, particulièrement dans la dynamique physico-chimique. Car le matériel expérimental qu'il faut posséder pour établir d'une manière précise, les bases de l'équivalence des systèmes en voie d'évolution, et du parallélisme entre ses résultats et ceux de la thermochimie, est encore mesquin.

L'auteur se complait à déclarer qu'il croit que, même en admettant que le système proposé fut erroné, l'étude réalisée aura toujours été utile, car cette méthode est capable, à son avis, de laisser en suspens plus d'inconnues que celles que modestement elle résout, et cela suffit à incliner l'esprit vers une méditation avantageuse.