

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(FONDÉE A PARIS EN 1908)

SECRÉTARIAT : 9, rue de Bagnaux, Paris VI^{me}

Extrait du Procès-Verbal de la Séance du 27 février 1924.

M. ANDRÉ JOB. — **Explication cinétique du refroidissement au cours de l'évaporation.**

Examinons d'abord la sublimation d'un fragment de camphre ou la dissolution d'un morceau de sucre. Et considérons, à la surface du solide, une molécule prête à le quitter. Cette molécule, tant qu'elle est retenue dans la phase solide par les forces de cohésion est animée d'un mouvement vibratoire et sa température individuelle peut se définir par son énergie cinétique moyenne. Si cette énergie dépasse une certaine valeur critique, l'amplitude du mouvement vibratoire devient telle qu'à un certain moment, sous la moindre influence extérieure, la molécule peut s'échapper. Mais au moment même où elle s'échappe, elle est près de sa plus grande élongation, c'est-à-dire qu'elle est animée d'une vitesse presque nulle. Autrement dit, sa température instantanée est très basse. Ainsi le solide a perdu l'une de ses molécules les plus « chaudes » (dont la température individuelle moyenne était le plus élevée), et la phase gazeuse ou liquide gagne une molécule très froide. Pour ces deux raisons le système total s'est refroidi.

On se représentera peut-être moins simplement l'évaporation d'un liquide où les mouvements des molécules sont sans doute beaucoup plus compliqués. Mais, là encore, ce sont les molécules les plus « chaudes » qui s'échappent, et, néanmoins, quand tout le liquide s'est évaporé, le système total se trouve refroidi ; il faut donc bien conclure que la vapeur reçoit des molécules froides, c'est-à-dire que les molécules fugitives (ou au moins la plupart d'entre elles), quittent le liquide à un instant voisin de leur plus faible vitesse.

Aussi le modèle cinétique proposé au début fournirait une explication générale. Si elle ne serre pas de très près la réalité des phénomènes, on peut dire du moins qu'elle est très didactique et M. Job propose de l'introduire dans l'enseignement élémentaire.

Extrait du Procès-Verbal de la Séance du 27 février 1924.

M. RENÉ AUDUBERT. — **Conception cinétique de la pile.**

L'interprétation cinétique de l'évaporation proposée par M. Job suggère une explication relative au mécanisme de la dissolution d'une électrode. Considérons un métal dans la solution

d'un de ses sels et admettons que seuls puissent quitter l'électrode les ions dont l'énergie dépasse une certaine valeur critique W_c . Dans ces conditions, le nombre d'ions qui, par unité de temps passent dans la solution, est proportionnel au nombre de ceux dont le niveau est supérieur à W_c , c'est-à-dire à $N e^{-\frac{N_0 W_c}{RT}}$ où N représente le nombre total par unité de volume et N_0 le nombre d'Avogadro.

D'autre part, en supposant l'électrode en état d'équilibre, la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de fixation, mais cette dernière est évidemment proportionnelle à la concentration du liquide en ions. La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$k N e^{-\frac{W_c N_0}{RT}} = k' c.$$

L'énergie critique W_c s'exprime en fonction de la différence de potentiel entre le métal et le liquide, on peut admettre, en effet : $W_c = \nu \cdot e \cdot V$, où e représente la charge de l'électron et ν la valence de l'élément. La relation précédente s'écrit alors :

$$e^{-\frac{N_0 e V}{RT}} = \frac{k' c}{k N}$$

d'où :

$$V = \frac{RT}{e N_0 \nu} \text{Log} \frac{k}{k'} \frac{N}{c}$$

On retrouve ainsi la formule de Nernst, $\frac{k}{k'}$ étant l'équivalent de la concentration des ions dans le métal ; $\frac{k}{k'}$ peut être regardé comme un quotient de sensibilités, par conséquent $\frac{k}{k'}$ comme une fraction de la concentration totale.

L'interprétation cinétique conduit donc à une expression correcte de la f. e. m. d'une électrode, cependant il y a lieu de remarquer qu'il est peut-être excessif d'appliquer aux ions métalliques du réseau cristallin d'un métal des raisonnements empruntés à la mécanique statistique. M. Job m'a fait remarquer depuis que le même résultat pouvait être obtenu en raisonnant sur les électrons, ce qui est plus rigoureux étant donné que ceux-ci peuvent être considérés comme libres, sinon complètement, du moins sur une portion de leur trajectoire.