



Article scientifique

Article

1924

Published version

Open Access

This is the published version of the publication, made available in accordance with the publisher's policy.

La loi de répartition des vitesses moléculaires et les actions de surface

Guye, Charles Eugène

How to cite

GUYE, Charles Eugène. La loi de répartition des vitesses moléculaires et les actions de surface. In: Journal de chimie physique, 1924, vol. 21, n° 1, p. 15–24.

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:159721>

LA LOI DE RÉPARTITION DES VITESSES MOLÉCULAIRES ET LES ACTIONS DE SURFACE * ⁽¹⁾

PAR M.

C.-E. GUYE

Considérations générales. — Pour qu'un choc moléculaire soit suivi de dissociation, il faut en premier lieu que l'énergie relative de choc atteigne une certaine valeur ; mais cette condition n'est vraisemblablement pas suffisante bien que l'on s'en contente parfois dans les théories cinétiques. L'intensité des forces développées pendant le choc et la durée pendant laquelle elles agissent doivent intervenir également ; de même qu'en électrolyse, l'énergie disponible de la source ne suffit pas à conditionner le phénomène, il faut encore que la force électromotrice de cette source atteigne une valeur supérieure à la tension de polarisation de l'électrolyseur.

Ces considérations m'ont amené à envisager l'action dissociante d'un choc moléculaire comme une *fonction croissante de l'impulsion des forces développées par le choc*, et je me suis proposé de rechercher, dans cette hypothèse, quelle pouvait être l'efficacité relative des chocs pariétaux et des chocs entre molécules, dans le cas d'une masse gazeuse dont les molécules ont des vitesses réparties suivant la loi de Maxwell (seule compatible avec l'équilibre thermique).

La résolution de ce problème paraît de nature à éclairer le mécanisme de l'action des catalyseurs poreux ou plus généralement des *actions de surface*. On sait en effet, qu'une dissociation préalable des molécules est le plus souvent indispensable pour rendre possibles les combinaisons ultérieures des corps en présence.

L'étude qui suit nous a montré qu'on pouvait, en effet, en partant de l'hypothèse d'une action dissociante, fonction de l'impulsion des forces développées pendant le choc, expliquer comment dans certains cas, le nombre de chocs pariétaux dissociants peut devenir incomparablement plus grand que celui des chocs disso-

* Manuscrit reçu le 22 octobre 1923 (*Réd.*).

(1) Voir *C. R. de l'Acad.* t. 176, p. 835, 1923 et *Arch. des Sc. phys. et nat.* 1922. Suppl. p. 132 et 153.

ciants qui se produisent dans la masse du gaz et rendre compte ainsi dans une certaine mesure de l'efficacité des actions « de présence ».

Sans prétendre que les considérations qui suivent, basées sur les seules propriétés des chocs élastiques et des chocs mous, soient suffisantes pour expliquer dans sa généralité un phénomène aussi complexe que celui des actions de surface, elles permettent néanmoins de rendre compte d'un élément peut-être très important de la question ; c'est à ce titre qu'elles paraissent dignes d'intérêt.

PREMIER CAS : Les molécules qui choquent la paroi ne lui cèdent aucune énergie appréciable (Chocs élastiques). — Si l'on applique l'hypothèse qui précède au cas des chocs élastiques, on reconnaît immédiatement que l'action dissociante d'un choc pariétal doit être, à *vitesse relative égale*, plus efficace que celle d'un choc entre molécules, bien que dans les deux cas, l'énergie relative de choc soit la même. On a en effet

$$(1) \quad \text{Choc pariétal} \quad \int_0^{t'} f \cdot dt = 2mv$$

$$(2) \quad \text{Choc entre molécules} \quad \int_0^{t'} f \cdot dt = mv$$

f force instantanée développée par le choc ; m masse de la molécule ; v composante normale de la vitesse de choc ; t et t' durées de choc.

1° Calculons maintenant, dans l'hypothèse de la répartition de vitesses de Maxwell quelle est dans l'unité de temps et par unité de surface le nombre des chocs pariétaux qui sont suivis de dissociation.

Nous admettrons pour cela que le choc devient dissociant lorsque la composante normale de la vitesse de choc atteint ou dépasse une certaine valeur v_0 .

On obtient alors

$$(3) \quad v_0 = \left[\frac{n_1}{2\sqrt{h \cdot m\pi}} \right] e^{-hmv_0^2} = [M] e^{-hmv_0^2}$$

dans laquelle n_1 est le nombre de molécules par unité de volume ; h une constante dont la valeur est $h = \frac{N}{2RT}$; N nombre d'Avogadro, R constante des gaz parfaits, T température absolue.

Le premier des deux facteurs de l'expression (3) représente le *nombre total de ces chocs pariétaux* dans les conditions ci-dessus ; le second exprime la *fraction des chocs qui sont suivis de dissociation*.

Démonstration de la formule (3). — Désignons par dn le nombre de molécules qui dans un centimètre cube ont une composante de vitesse comprise entre v et $v + dv$; cette composante étant normale à une paroi solide de surface unité. La loi de répartition des vitesses de Maxwell donne

$$dn = n_1 \sqrt{\frac{hm}{\pi}} e^{-hmv^2} dv.$$

Mais le nombre de ces molécules (de composante normale comprise entre v et $v + dv$) qui viennent frapper la paroi solide pendant une seconde sera

$$dv = n_1 v \sqrt{\frac{hm}{\pi}} e^{-hmv^2} dv.$$

Enfin le nombre des molécules dont la composante normale est comprise entre v_0 et ∞ et qui frappent la paroi unité dans une seconde est

$$v_0 = n_1 \sqrt{\frac{hm}{\pi}} \int_{v_0}^{\infty} v e^{-hmv^2} dv = \frac{n_1}{2\sqrt{\pi hm}} e^{-hmv_0^2}.$$

2° Nous pouvons d'autre part calculer le nombre des chocs *entre molécules* qui sont suivis de dissociation. Le problème a été traité déjà par MM. P. Langevin et J. Rey ⁽¹⁾. En utilisant la formule établie par ces auteurs et en y introduisant la condition donnée par les relations (1) et (2) on obtient pour l'unité de volume et par unité de temps

$$(4) \quad v_0' = \left[n_1^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}} \right] e^{-2hmv_0^2} = [M'] e^{-2hmv_0^2}$$

dans laquelle σ est le diamètre moléculaire (rayon de choc).

Comme dans l'expression (3) le facteur entre crochets représente le *nombre total de chocs entre molécules*, l'exponentielle désignant la *fraction de ces chocs qui sont suivis de dissociation*.

Avant d'aborder la discussion numérique des formules (3) et (4) nous tenons à faire sur elles quelques remarques.

Efficacité relative des deux espèces de chocs. — Cette efficacité peut être mesurée par le rapport des deux exponentielles soit :

$$(5) \quad \eta = e^{hmv_0^2}$$

c'est le rapport du nombre des chocs pariétaux dissociants à celui des chocs dissociants *entre molécules à nombre égal de chocs*.

Mais pratiquement il sera plus utile de définir l'efficacité relative des deux genres de chocs par le *rapport du nombre absolu des chocs dissociants par unité de surface à celui des chocs dissociants qui se produisent dans le même temps par unité de volume*.

(1) P. LANGEVIN et J. REY — Sur les chocs exceptionnels des molécules gazeuses. *Le Radium*, t. 10, p. 142, 1913 — La formule à laquelle sont parvenus ces auteurs est :

$$v_0' = \left[n_1^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}} \right] e^{-\frac{hmv_0^2}{2}}.$$

v_0 désignant la composante à partir de laquelle le choc *entre molécules* devient dissociant, tandis que dans nos formules v_0 est la composante à partir de laquelle le *choc pariétal* élastique devient dissociant.

On obtient alors

$$(6) \quad \eta_1 = \frac{e^{h\nu v_0^2}}{2\sqrt{2}\pi n_1 \sigma^2}.$$

Les formules (5) ou (6) nous montrent immédiatement que plus la molécule du gaz sera stable, c'est-à-dire plus la composante normale de la vitesse relative de choc v_0 nécessaire pour produire la dissociation sera élevée, plus l'efficacité *relative* de la paroi sera grande.

Il en résulte donc que c'est surtout lorsque les molécules sont difficilement dissociables que les actions de surface peuvent, toutes conditions égales, se manifester avec le plus d'intensité.

Mais aux considérations qui résultent de ces formules s'en ajoutent d'autres non moins importantes et qui sont de nature à augmenter considérablement l'efficacité des chocs pariétaux au point de vue des actions chimiques qui peuvent se produire au voisinage d'une paroi. En premier lieu, tandis que les molécules dissociées dans la masse du gaz sont réparties dans tout le volume et restent généralement distantes les unes des autres, par conséquent peu susceptibles de se recombinaison entre elles pour former de nouvelles combinaisons, celles qui sont dissociées au voisinage de la paroi se trouvent concentrées dans une région très étroite. Elles pourront donc aisément se rencontrer pour reconstituer des molécules normales, si elles sont de même espèce, ou former des combinaisons nouvelles, si elles sont d'espèce différente.

Toutefois une théorie basée exclusivement sur l'hypothèse de chocs élastiques serait insuffisante pour expliquer les actions de surface, qui devraient être alors indépendantes de la nature de la paroi solide pourvu qu'elle soit élastique. Il convient donc de faire intervenir d'autres considérations pour rendre compte de l'*action spécifique* de la paroi, telle par exemple sa porosité qui augmente considérablement la surface gaz-solide ou mieux la faculté qu'a la paroi de dissoudre le gaz dans sa couche superficielle. Enfin on peut supposer que la paroi n'est pas idéalement élastique et que les molécules qui la choquent lui cèdent une partie de leur énergie cinétique. Nous reviendrons au paragraphe 2 sur ce cas particulièrement important qui introduit dans le problème l'action spécifique du solide sur le gaz.

Revenons pour l'instant au rôle de la porosité de la paroi et de la solubilité du gaz dans la matière dont elle est constituée.

Les formules qui précèdent permettent de se rendre compte de l'ordre de grandeur des actions dissociantes dans le cas des *corps poreux*. Si l'unité de volume du gaz comprend un nombre p de pores, que nous assimilerons par exemple à des cavités sphériques de rayon r , nous aurons pour calculer la surface de contact S_s^* (gaz solide) qui correspond à l'unité de volume de gaz, les relations

$$\frac{4}{3}\pi r^3 p = 1 \quad S = 4\pi r^2 p = \frac{3}{r}.$$

Dans le cas où les pores sont de très petit rayon, cette surface de contact peut devenir considérable ; elle prend un développement extrême lorsque le

gaz se dissout dans le solide. Si, par exemple, des molécules d'hydrogène (de masse 2) se dissolvent au sein d'une masse de platine dont les atomes ont une masse 193, chacun de ces derniers aura une masse suffisante pour se comporter au point de vue du choc à peu près comme une paroi rigide, même si l'on néglige les liaisons qui unissent l'atome choqué aux atomes voisins de la paroi solide. La vitesse de dissociation du gaz peut alors vraisemblablement atteindre une valeur très élevée.

Mais c'est avant tout par les considérations qui suivent que l'on peut introduire l'action spécifique de la paroi.

DEUXIÈME CAS : Les molécules qui choquent la paroi lui cèdent une partie de leur énergie (Chocs mous). — Jusqu'ici nous avons envisagé le cas où le choc de la molécule gazeuse contre la paroi, comme celui des molécules entre elles, était idéalement élastique. Dans ce cas, aucune énergie n'étant cédée à la paroi, il en résulte que la molécule rebondit avec une vitesse égale à celle qu'elle avait avant le choc. Il convient d'envisager maintenant ce que devient la formule (3) si l'on a affaire à un choc pariétal « mou », c'est-à-dire lorsque la molécule cède à la paroi tout ou partie de son énergie cinétique.

Il est assez malaisé de se représenter exactement par quel mécanisme cette cession d'énergie peut se faire au moment du choc pariétal. On peut néanmoins se représenter que la molécule choquée de la paroi est mise en vibration et que cette énergie, par suite des liaisons avec les autres molécules du solide se répartit rapidement entre les divers degrés de liberté des atomes solides de façon à produire une petite élévation de température. A son tour la paroi échauffée par les chocs moléculaires rayonne dans la masse du gaz dont les molécules récupèrent ainsi l'énergie que leur font perdre constamment les chocs pariétaux.

En d'autres mots, on peut concevoir un équilibre thermique entre le gaz et la paroi, dans lequel d'une part la molécule gazeuse cède par les chocs tout ou partie de son énergie à la paroi et d'autre part où la paroi échauffée restitue par rayonnement cette énergie à la masse gazeuse.

D'ailleurs quel que soit le mécanisme de ces échanges, *si une molécule gazeuse au moment du choc cède de l'énergie à la paroi, elle rebondira avec une vitesse moindre et l'impulsion des forces développées au moment du choc sera plus petite ; l'action dissociante en sera diminuée.*

a) Choc entièrement mou. — Si la molécule choquante cédait à la paroi toute son énergie cinétique (ce qui correspond à un choc entièrement mou) il faudrait que la composante normale de la vitesse fût égale à $2v_0$ pour que le choc pariétal restât dissociant ; rien n'étant changé naturellement aux conditions du choc élastique entre molécules (4).

En introduisant cette condition dans la formule (3) il vient

(3')

$$v_0 = [M]e^{-4hmv_0^2}$$

d'où

$$(7) \quad \frac{1}{\tau_1} \approx \frac{v_0'}{v_0} = \frac{[M']}{[M]} e^{4hmv_0^2}.$$

Cette dernière expression nous donne le rapport des chocs dissociants entre molécules par unité de volume à celui des chocs dissociants par unité de surface dans le cas où toute l'énergie cinétique de la molécule serait absorbée par la paroi au moment du choc.

b) *Choc demi-mou.* — Entre le choc idéalement élastique et le choc entièrement mou, se placent naturellement tous les cas intermédiaires et c'est, comme nous l'avons dit, dans cette propriété de la paroi d'absorber plus ou moins complètement l'énergie de choc des molécules que nous introduisons le caractère spécifique de la paroi dans les actions de surface.

Dans le cas où l'efficacité spécifique des deux genres de chocs est la même, on a

$$(3'') \quad v_0 = [M] e^{-2hmv_0^2}.$$

Soit

$$\frac{v_0'}{v_0} = \frac{[M']}{[M]}$$

c'est un cas intermédiaire entre les deux cas extrêmes précédemment envisagés.

Influence de la température. — Il était particulièrement important de rechercher dans quelle mesure une variation de température à *pression constante* pouvait agir sur les vitesses de dissociation et indirectement sur les vitesses des réactions qui en sont la conséquence.

1° Cas des chocs élastiques.

Envisageons les formules (3) et (4) pour deux températures T_0 et T ; elles deviennent

Action parietale	Action entre molécules
$v_r = \frac{n}{2\sqrt{h m \pi}} e^{-h m v_0^2}$ $v_{r_0} = \frac{n_0}{2\sqrt{h_0 m \pi}} e^{-h_0 m v_0^2}$	$v_r' = n^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{h m}} e^{-2h m v_0^2}$ $v_{r_0}' = n_0^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{h_0 m}} e^{-2h_0 m v_0^2}$

En introduisant les relations $h = \frac{N}{2RT}$, $h_0 = \frac{N}{2RT_0}$ et en tenant compte du fait qu'à pression constante on a $\frac{n}{n_0} = \frac{T_0}{T}$ pour les gaz parfaits, on obtient finalement

$$(I) \quad \frac{v_r}{v_{r_0}} = \sqrt{\frac{T_0}{T}} e^{-\frac{Nm}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) v_0^2} \quad (II) \quad \frac{v_r'}{v_{r_0}'} = \frac{T_0}{T} \sqrt{\frac{T_0}{T}} e^{-\frac{Nm}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) v_0^2}.$$

Expressions qui nous donnent le rapport du nombre de molécules dissociées pour deux températures différentes, la pression restant constante. Il est aisé de voir que pour de faibles différences de température et tant que le rapport T_0/T diffère peu de l'unité, la valeur du rapport $\frac{v_r}{v_{r_0}}$ dépend presque exclusivement de l'exponentielle.

2° *Cas des chocs pariétaux mous.*

En effectuant des transformations analogues, sur les formules (3') et (3'') relatives aux chocs pariétaux mous et demi-mous, on obtient semblablement

$$\begin{array}{ll} \text{Choc mou} & \text{Choc demi mou} \\ \text{(III)} \quad \frac{v_r}{v_{r_0}} = \sqrt{\frac{T_0}{T}} e^{-\frac{2Nm}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) v_0^2} & \text{(IV)} \quad \frac{v_r}{v_{r_0}} = \sqrt{\frac{T_0}{T}} e^{-\frac{Nm}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) v_0^2} \end{array}$$

Telles sont les diverses relations qui vont nous permettre de nous rendre compte de l'influence de la température sur les vitesses de dissociation.

On remarquera que les formules (I), (II), (III), (IV) ont une forme analogue à celle proposée par Van't Hoff, basée sur des considérations thermodynamiques et à la forme empirique d'Arrhenius.

Règle de Van't Hoff. — On sait que Van't Hoff a établi une règle très approximative et souffrant de nombreuses exceptions, suivant laquelle, au voisinage de la température ordinaire, une élévation de 10 degrés suffit à doubler la vitesse d'une réaction.

Voyons comment cette règle se trouve vérifiée par nos formules au cas de l'hydrogène.

Nous avons pour ce gaz à 0° et à la pression normale

$$\begin{array}{lll} n_0 = 2,71 \times 10^{19} & N = 6,06 \times 10^{23} & h_0 = 13\,346 \times 10^{12} \\ m_{H_2} = 3,3 \times 10^{-24} & R = 8,316 \times 10^7 & [M_0] = 1,152 \times 10^{24} \\ \sigma_{H_2} = 2,4 \times 10^{-8} & T_0 = 273 & [M_0^1] = 1,6 \times 10^{29} \text{ (1)} \\ & T = 283. & \end{array}$$

En désignant par v_0 la composante normale de la vitesse à partir de laquelle un choc pariétal élastique est dissociant on a pour diverses valeurs de v_0 le tableau suivant :

(1) Il peut paraître singulier à première vue que le nombre des chocs entre molécules M^1 ne soit pas plus élevé relativement à celui des chocs pariétaux M ; cela résulte du fait que la longueur du chemin moyen entre deux chocs moléculaires est considérablement plus grande que la distance qui sépare en moyenne deux molécules. C'est au contraire cette distance moyenne qui détermine le nombre des chocs pariétaux.

Choc pariétal élastique

$v_0 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	v_0	Θ_0	$\frac{v_T}{v_0}$
1 .10 ⁶	8,62.10 ⁴	10 ⁷ années	4,65
0,8 »	6,62.10 ¹¹	474* jours	2*,66
0,7 »	4,89.10 ¹⁴	15*,4 heures	2*,11
0,6 »	1,50.10 ¹⁷	3* minutes	1*,72
0,5 »	1,91.10 ¹⁹	1*,42 sec.	1*,45
0,4 »	1,00.10 ²¹	0,03 sec.	1,26
.....			

Choc pariétal mou

0,5.10 ⁶	8,62.10 ⁴	10 ⁷ années	4,65
0,4 »	6,62.10 ¹¹	474* jours	2*,66
0,35»	4,89.10 ¹⁴	15*,4 heures	2*,11
.....			

Choc élastique entre molécules

$v_0 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	v_0	Θ_0	$\frac{v_T}{v_0}$
1 .10 ⁶	8,92.10 ⁻¹⁰	5×10 ²⁰ années	21,28
0,8 »	5,28.10 ⁴	8×10 ⁶ »	6,94
0,7 »	2,88.10 ¹⁰	15 ans	4,35
0,6 »	2,71.10 ¹⁶	1*,4 heures	2*,90
0,5 »	4,36 .10 ¹⁷	31*,sec.	2*,06
0,4 »	1,21.10 ²³	0,00011 sec.	1,56

Θ_0 et Θ_0' sont les durées approximatives théoriquement nécessaires pour dissocier 1 centimètre cube de gaz soit $2,71 \times 10^{19}$ molécules ;

$\frac{v_T}{v_0}$ et $\frac{v_T'}{v_0}$ désignent les rapports des vitesses de dissociation (facteur de Van't Hoff) pour une variation de 0° à 10° cent.

On voit par le tableau précédent que seules les réactions marquées d'une astérisque * ont une *durée expérimentale* et que pour ces réactions le facteur de Van't Hoff a une valeur assez voisine de la valeur 2 que donne en général l'expérience, avec de nombreuses exceptions d'ailleurs.

D'autre part si la dissociation des molécules d'hydrogène est inappréciable à la température ordinaire, il faut en conclure que la valeur de v_0 est pour ce gaz relativement élevée.

La vérification faite sur l'hydrogène peut être étendue à n'importe quel gaz ; car pour obtenir des *vitesses de dissociation comprises entre les mêmes limites expérimentales*, il suffit de choisir v_0 inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire ; l'exponentielle dont dépend principalement la vitesse de dissociation conserve alors la même valeur.

Réactions secondaires. — Dans tout ce qui précède, nous n'avons tenu aucun compte des recombinaisons qui peuvent se produire entre les éléments de la dissociation ou entre ces éléments et les molécules non dissociées.

En effet au fur et à mesure que la dissociation se produit les éléments dissociés deviennent plus nombreux au sein de la masse du gaz. Ils peuvent donc, par leur rencontre, ou reconstituer des molécules primitives ou former des molécules nouvelles ou enfin réagir sur les molécules non dissociées, surtout s'ils ont, du fait même de la dissociation, des valences libres (état naissant).

Mais la vitesse de ces réactions secondaires sera conditionnée par la vitesse de dissociation primitive.

PREMIER EXEMPLE : Soit un gaz biatomique porté à une température déterminée. Si $\frac{dv}{dt}$ désigne la vitesse de dissociation dans ces conditions et $\frac{dv''}{dt}$ la vitesse de recombinaison ; à l'équilibre, ces deux vitesses sont nécessairement égales.

Il en résulte, quelle que soit d'ailleurs la température d'équilibre, que *si la vitesse de dissociation suit la règle de Van't Hoff la vitesse de recombinaison la suivra également.*

DEUXIÈME EXEMPLE : Soient deux gaz biatomiques subissant une dissociation au contact d'une paroi solide, l'action dissociante par chocs entre molécules étant par exemple négligeable dans les conditions de l'expérience. Si d'autre part le nombre des molécules dissociées des deux gaz est à chaque instant petit par rapport à celui des molécules non dissociées et si les éléments dissociés sont susceptibles de réagir sur les molécules non dissociées pour former de nouveaux corps, on pourra négliger les recombinaisons entre éléments dissociés pour ne considérer que l'action de ces éléments sur les molécules non dissociées beaucoup plus nombreuses. Dans ce cas, la vitesse de formation des combinaisons nouvelles sera conditionnée par les vitesses de dissociation pariétales. *Si donc ces dernières suivent la règle de Van't Hoff, il en sera de même de la vitesse de formation des nouveaux composés.*

On peut donc expliquer par des considérations de ce genre pourquoi les réactions finales observées suivent elles aussi la règle approximative de Van't Hoff.

Mais si l'on veut pousser plus loin l'analyse cinétique de ces réactions secondaires, il est nécessaire d'introduire de *nouvelles hypothèses sur les conditions dans lesquelles s'effectuent les recombinaisons*. On pourrait supposer par exemple que ces recombinaisons se produisent chaque fois que la vitesse *relative* de choc (ou même la composante normale de cette vitesse relative) est *inférieure* à une certaine valeur.

Les formules de la théorie cinétique des gaz permettent alors de traiter le problème analytiquement, mais même dans les cas les plus simples, les résultats obtenus sont déjà fort complexes si l'on veut tenir compte des diverses espèces de chocs qui peuvent intervenir.

Il ne serait cependant pas sans intérêt d'essayer quelques-unes de ces hypothèses, comme l'a fait déjà d'ailleurs Boltzmann et de voir si les résultats expérimentaux sont en accord avec elles. Nous reviendrons peut-être un jour sur cette question.

CONCLUSIONS

En résumé, si l'on suppose l'action dissociante fonction de l'impulsion des forces développées pendant le choc et les vitesses des molécules réparties suivant la loi de Maxwell, on reconnaît que l'efficacité dissociante des chocs pariétaux peut devenir incomparablement plus grande que celle des chocs entre molécules.

Lorsque les chocs sont élastiques, l'action dissociante pariétale est relativement à l'action dissociante entre molécules d'autant plus efficace que la molécule est plus stable, c'est-à-dire que l'impulsion des forces nécessaires pour provoquer la dissociation est plus grande.

Lorsque les molécules qui choquent [la paroi lui cèdent tout ou partie de leur énergie cinétique (choc mou) l'action dissociante de la paroi peut devenir négligeable relativement à l'action dissociante des chocs entre molécules.

L'influence de la température sur la vitesse de dissociation, soit pariétale, soit entre molécules, obéit dans de larges limites à la règle de Van't Hoff, à la condition que les vitesses de dissociation ne soient ni trop petites ni trop grandes.

Enfin les réactions secondaires qui sont la conséquence de la dissociation primitive, suivent elles aussi la règle de Van't Hoff.

Genève, Laboratoire de Physique de l'Université.
