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

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

**Band:** 1 (1919)

Rubrik: Bulletin scientifique

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 18.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# BULLETIN SCIENTIFIQUE

## Chimie physique.

Jean Perrin. — Matière et lumière: — Essai de synthèse de la mécanique chimique, Ann. de Phys. (9), t. XI, 1919, p. 5-108.

Malgré le développement aussi brillant que rapide de la chimie dans la seconde moitié du 19° siècle, les connaissances sur l'action chimique de la lumière n'ont fait que peu de progrès; il manquait pour ces études la base théorique. Une voie nouvelle destinée à tirer la théorie photochimique de son effacement et à lui assurer le rang qu'elle mérite parmi les autres branches de la physique s'est ouverte grâce aux recherches de plus en plus approfondies sur les propriétés du rayonnement des corps incandescents.

Au début du 20° siècle M. Planck a découvert la loi de la répartition spectrale de l'énergie dans le rayonnement du corps noir, et a mis en évidence la cause profonde tout à fait imprévue de ce phénomène, enrichissant ainsi la science d'un principe nouveau et extrêmement fécond. Le rattachement de ce principe à la théorie de la matière est dû à A. Einstein qui a précisé la notion des « quanta » d'énergie et formulé la loi de l'équivalent photochimique, véritable loi élémentaire des transformations qui ont lieu sous l'influence de la lumière.

Enfin, le dernier pas décisif a été fait par N. Bohr dont la théorie de l'atome et de la molécule, perfectionnée récemment par A. Sommerfeld, a permis d'interpréter complètement les séries spectrales, les rayons caractéristiques des métaux excités par les rayons X ou par le choc des corpuscules cathodiques, et toute une foule de particularités par lesquelles se manifestent les relations existant entre la matière et le rayonnement.

En ce qui concerne la chimie théorique tous les anciens principes sont à reviser, et si les résultats acquis doivent être maintenus dans leurs traits essentiels, les points de vue de détail sont à modifier. L'évolution récente dont nous venons de tracer l'histoire abrégée a fait passer la photochimie du dernier rang au premier. Elle qui ne fut jusqu'ici qu'un modeste chapitre de la chimie est peut-être appelée à faire sien le domaine de la chimie tout entière.

Une tentative de baser tout l'édifice de la mécanique chimique sur la théorie du rayonnement vient d'être faite par M. Jean Perrin. Personne parmi ceux qui s'intéressent à la physique ou à la chimie ne devrait ignorer les idées sur ces problèmes importants d'un des maîtres les plus éminents de la chimie physique moderne, idées dont nous ne pourrons donner ici qu'un résumé succinet et forcément incomplet.

D'après M. Perrin la dissociation des molécules qui précède la formation d'une combinaison nouvelle ne doit pas, comme dans les anciennes théories, être attribuée à la violence de certains chocs moléculaires, mais à l'action de la lumière qui, selon toute probabilité, est aussi l'agent nécessaire pour la combinaison des molécules. Ainsi toute transformation chimique devient un effet photochimique, la notion de lumière étant prise naturellement dans le sens plus large d'une radiation électromagnétique de fréquence quelconque.

Dès lors la cinétique chimique reçoit une base entièrement nouvelle. Le coefficient de vitesse d'une réaction quelconque renferme un facteur exponentiel dont l'exposant négatif est proportionnel à  $\frac{\nu}{T}$ ,  $\nu$  étant la fréquence du rayonnement actif et T la température absolue. L'hypothèse essentielle et tout à fait particulière de M. Perrin est : « Toute réaction chimique est provoquée par une radiation lumineuse; sa vitesse est déterminée par l'intensité de cette radiation, et ne dépend de la température que dans la mesure où cette intensité en dépend ». (l. c. p. 18).

Partant de cette hypothèse, on obtient une interprétation satisfaisante des lois observées de l'accélération thermique des réactions, et des coïncidences numériques remarquables avec les données expérimentales qui ne peuvent être attribuées au hasard.

D'autre part, on trouve que l'énergie absorbée par une réaction chimique transformant un corps A en un corps A' est, par molécule-gramme

$$\mathbf{U}_{\mathbf{A}\mathbf{A'}} = \mathbf{H} \ (\mathbf{v} - \mathbf{v'})$$

H étant une constante universelle, et  $\nu$  et  $\nu'$  les fréquences des radiations absorbées et émises dans la réaction.

En effet, d'après les idées de M. Perrin, il y a toujours deux radiations de fréquence différente qui interviennent dans une transformation quelconque. L'absorption et l'émission de la lumière sont des effets connexes et inséparables. Adopté comme loi rigide qui n'admettrait aucune exception, ce principe serait en contradiction avec l'hypothèse fondamentale de la théorie des quanta suivant laquelle le

quantum d'énergie est proportionnel à une fréquence déterminée  $\nu$ . Cette hypothèse forme en effet la base de la théorie du rayonnement de Planck. Appliquée par Einstein à une multitude de phénomènes divers elle a reçu des vérifications expérimentales éclatantes ; enfin c'est elle qui constitue la seconde règle de Bohr dont on connaît le succès dans l'interprétation de la structure des séries spectrales et des raies caractéristiques des rayons X. Il faudrait des arguments d'un très grand poids pour décider les physiciens à abandonner cette hypothèse.

Heureusement, les deux points de vue ne sont pas inconciliables. Le désaccord disparaît si l'on suppose que dans tous les effets considérés par M. Perrin interviennent deux quanta dont la formule précédente exprime la différence. Cela doit avoir lieu pour la transformation de l'oxygène en ozone sous l'influence de la lumière ultraviolette, ainsi que dans un très grand nombre d'autres cas, le principe découvert par M. Perrin étant, semble-t-il, d'une très grande généralité.

En étudiant le mémoire de M. Perrin, on est frappé par l'extrême fécondité de ses vues. Les effets physico-chimiques les plus divers, les catalyses, le déplacement de l'équilibre dû à la variation de la température, la fluorescence, la phosphorescence, les thermoluminescences, l'effet d'extinction des rayons infrarouges, la couleur des corps, la fusion, la cristallisation, la sublimation et la vaporisation y sont interprétés d'un point de vue unique avec une perspicacité merveilleuse. C'est certainement un des plus beaux efforts de synthèse qui ait jamais été tenté. Impossible de suivre ici l'auteur dans tous les détails qui donnent à ce travail sa grande valeur et sa saveur particulière.

Nous nous bornerons à insister sur une application de la théorie aux corps radioactifs qui nous a semblé particulièrement heureuse. Pour interpréter la radioactivité, les physiciens ont envisagé dès le début deux hypothèses contraires entre lesquelles il fallait choisir : l'énergie radioactive peut être empruntée au milieu ambiant ou à la substance radioactive même. C'est la seconde théorie, celle qui attribue aux édifices atomiques une structure instable, aboutissant à leur « explosion » après une durée plus ou moins longue, qui a prévalu. Les difficultés de cette conception ont été signalées par M. Debierne (Confér. de la Soc. franç. de Phys. 1913) et par Henri Poincaré qui, insistant sur le fait que la loi exponentielle de la dissociation d'un corps radioactif est une loi statistique, s'exprime comme suit :

« L'atome du corps radioactif est un monde et un monde soumis au hasard; mais qu'on y prenne garde, qui dit hasard, dit grands nombres; un monde formé de peu d'éléments obéira à des lois plus ou moins compliquées, mais qui ne seront pas des lois statistiques. » (Confér. de la Soc. franç. de Phys., 1913, p. 362).

On a quelque peine à croire sérieusement à cette prodigieuse complexité des atomes radioactifs et on est tenté de chercher l'origine de la loi statistique plutôt dans le monde illimité qui entoure l'atome radioactif. C'est ce que fait M. Perrin.

Il admet que les transformations radioactives sont très fortement endothermiques et empruntent leur énergie à un rayonnement ultra-X diffus d'origine terrestre. Les rayons  $\gamma$  des corps radioactifs seraient les rayons secondaires de ces rayons ultra-X. L'insensibilité des transformations radioactives aux variations de la température s'explique par l'absence des rayons ultra-X dans le rayonnement isotherme de toutes les sources, même des plus chaudes, qu'on sait réaliser.

Au premier abord cette hypothèse peut paraître arbitraire; à la réflexion on reconnaît qu'il n'y a aucune raison de croire que les rayons  $\gamma$  les plus pénétrants forment la limite extrême des radiations. S'il existe des radiations de plus courte longueur d'onde encore, d'origine terrestre ou cosmique, elles doivent pouvoir produire des effets physiques, et il peut y avoir parmi elles des radiations provoquant les rayons  $\gamma$  des corps radioactifs, comme les rayons X ordinaires excitent les rayons secondaires du plomb et du platine. De toute façon, en admettant l'existence des rayons ultra-X, on remplace seulement une hypothèse usuelle mais très invraisemblable par une autre qui l'est beaucoup moins.

Notons encore que cette interprétation de la radioactivité est une très ingénieuse application de la théorie classique des quanta. Elle repose en effet sur l'idée que pour des fréquences extrêmement élevées le quantum d'énergie devient énorme et capable par conséquent de rompre les liaisons les plus solides.

Pour ce qui concerne les applications de cette théorie de la radioactivité à l'évolution des astres et aux proto-atomes, nous renvoyons au mémoire, dont nous ne saurions assez recommander la lecture.

Même si pour une raison ou pour une autre on n'acceptait pas sans modifications toutes les idées qui y sont énoncées on se rendra compte que la théorie de M. Perrin se range parmi les plus importantes de la chimie et de la physique et ouvre aux recherches une ère nouvelle.

A. S.