

Le logarithme de «dix pommes»

par Stanislas ANTONIK,

Université des Sciences et Techniques de Lille,
59655 Villeneuve-d'Ascq.

Dans un article paru dans le B.U.P. en 1978 [1], à propos d'un problème de constantes d'équilibres, l'auteur faisait remarquer (p. 1264, paragraphe *b*), que les calculs partant de considérations cinétiques conduisaient à des constantes d'équilibres possédant des dimensions. Or, selon le même auteur, seules les écritures impliquant une constante d'équilibre sans dimension, seraient correctes du point de vue de la thermodynamique.

Pour essayer de lever cette difficulté et pour retrouver une constante d'équilibre K sans dimension, trois de nos collègues, tout d'abord dans un premier mémoire [2], intitulé : « Utilisation de la formule d'Eyring en cinétique chimique », puis dans un second [3], intitulé : « Formule d'Eyring, états de références », proposent une constante de vitesse indépendante des concentrations, et pour cela divisent toutes les concentrations $[X]$ par une concentration $[X]_0$ de référence (1 mol.l^{-1}) dans l'expression du potentiel chimique de X :

$$\mu_X = \mu_X^0 + RT \ln \frac{[X]}{[X]_0}.$$

Les auteurs admettent que le résultat est certainement plus encombrant que ce à quoi nous sommes habitués, mais il présente le gros avantage d'une constante de vitesse qui s'exprime toujours en s^{-1} .

A la suite de ces deux articles, une critique assez virulente signée par DELLACHERIE et al [4] est sortie en 1981 dans le B.U.P., soulevant d'une part un problème grave d'états de référence et d'autre part un problème d'unités des constantes de vitesse. Ces derniers auteurs ont eux-mêmes publiés un mémoire sur le même sujet, dans « *l'Actualité Chimique* » en 1980 [5].

Pour ma part, je considère que cette controverse aurait pu être évitée si nos trois collègues précédemment cités [2, 3] avaient pris la précaution d'examiner plus dans le détail le problème de fond rappelé dans l'article de Y. NOEL [1] et posé en termes

plaisants en 1958 par BOGGS [6] dans le « *Journal of Chemical Education* » : peut-on prendre le logarithme de « dix pommes » ? - Non : on peut bien calculer le logarithme du nombre de pommes, mais ce qu'on ne peut prendre, c'est le logarithme de la « pomme ». En d'autres termes on n'a pas le droit de prendre le logarithme d'une grandeur physique.

Pour illustrer ce point de vue, reprenons un exemple cité par BOGGS [6] à propos de la loi d'ARRHÉNIUS, qui exprime la variation de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de la température et qui est donnée par la relation :

$$k = a \cdot \exp(-E/RT)$$

k étant dimensionné, on ne peut pas prendre le logarithme directement ; en revanche, on peut prendre le logarithme de :

$$\frac{k}{a} = \exp(-E/RT)$$

puisque $\frac{k}{a}$ et $\frac{E}{RT}$ sont sans dimensions, soit :

$$\ln \frac{k}{a} = -E/RT.$$

Or, selon BOGGS, il existe deux nombres réels κ et α qui sont dans le même rapport que k et a , à ce moment, on peut écrire l'équation :

$$\ln \frac{\kappa}{\alpha} = -E/RT \text{ et par suite}$$

$$\ln \kappa - \ln \alpha = -E/RT$$

donc l'équation : $\ln k - \ln a = -E/RT$ ne sera correcte que si k et a n'ont pas leur signification habituelle mais représentent des réels (κ et α) ayant la même valeur numérique...

Arrivé à ce stade, je suppose que BOGGS doit dire à ses étudiants : — la rigueur mathématique voudrait qu'avant de prendre le logarithme d'une grandeur physique on trouvât une astuce pour se débarrasser de l'unité — ceci étant fait, il faut alors préciser l'unité de mesure utilisée (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} ...) sinon vous ne pourrez pas comparer les résultats entre vous.

Mais pourquoi adopter un ton plaisant pour justifier cette rigueur mathématique : on ne peut prendre que le logarithme d'un nombre ? Pour NOEL [1] l'argument le plus solide et définitif serait le suivant :

avec $y = \ln x$,

$$x = e^y = 1 + y + \frac{y^2}{2} + \dots + \frac{y^n}{n!} + \dots$$

n'est acceptable (homogénéité) que si y est un nombre et x aussi...

Ceci étant définitivement admis, il serait peut-être intéressant de proposer une solution plus rapide que celle de Boggs. L'idée de base viendrait de la remarque suivante (fig. 1) :

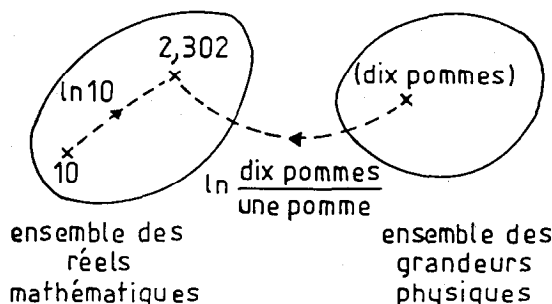


Fig. 1

Dans l'ensemble des réels mathématiques, je passe de 10 à 2,302 en prenant le $\ln 10$. Pour aboutir au même résultat en partant de l'ensemble des grandeurs physiques, je me vois dans l'obligation de prendre le logarithme du rapport sans dimension : dix pommes/1 • pomme .

On a bien : $\ln (\text{dix pommes}) / (1 \cdot \text{pomme}) = 2,302$, mais il est bien entendu qu'en aucune façon, on ne pourra écrire :

$$\ln \left(\frac{\text{dix pommes}}{1 \cdot \text{pomme}} \right) = \ln (\text{dix pommes}) - \ln (1 \cdot \text{pomme}).$$

On peut en plus convenir de la notation :

$$\ln \frac{\text{dix pommes}}{1 \cdot \text{pomme}} = \ln (\text{dix pommes}) \cdot (\text{pomme}^{-1}), \text{ c'est-à-dire que}$$

la quantité sous logarithme est le produit de la grandeur physique par l'inverse de l'unité de mesure.

Ainsi pour la relation d'ARRHÉNIUS : $k = a \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$, avec

k et a s'exprimant en s^{-1} par exemple, le passage au logarithme népérien se traduit immédiatement par :

$$\ln k \cdot (s) = \ln a \cdot (s) - \frac{E}{RT}.$$

L'intérêt de cette notation est encore mieux illustré dans le cas pratique de la détermination de l'énergie d'activation d'une réaction à partir de l'équation intégrée reliant le degré d'évolution de la réaction au temps. Par exemple, pour une réaction

d'ordre 1, on aura : $k t = \ln \frac{(A)_0}{(A)}$, $(A)_0$ étant la concentration du corps A à l'instant zéro et (A) celle à l'instant t .

Partant des mêmes concentrations initiales, il suffit de mesurer à diverses températures, les valeurs du temps pour le même degré d'avancement de la réaction ; dans ces conditions, en faisant le quotient :

$$\frac{k_i t_i}{k_j t_j} = \frac{\ln \frac{(A)_0}{(A)}}{\ln \frac{(A)_0}{(A)}} = 1 \quad \text{soit} \quad \frac{k_i}{k_j} = \frac{t_j}{t_i},$$

les constantes de vitesse sont dans le rapport inverse des temps mesurés pour le même degré d'avancement de la réaction.

On a d'une façon générale :

$$\ln k \cdot (s) + \ln t \cdot (s^{-1}) = \ln \alpha \quad \text{avec} \quad \alpha = \ln \frac{(A)_0}{(A)} = \text{cte}$$

et par suite :

$$\ln t \cdot (s^{-1}) = \ln \alpha - \ln a \cdot (s) + \frac{E}{RT}$$

$\ln k \cdot (s)$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$ dont la pente est

$-\frac{E}{R}$ et par suite $\ln t \cdot (s^{-1})$ est également une fonction linéaire

de $\frac{1}{T}$ mais de pente $\frac{E}{R}$ (fig. 2).

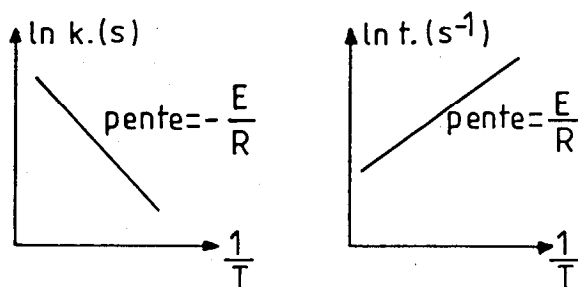


Fig. 2

CONCLUSION.

Des considérations précédentes, il ressort que s'il ne faut pas perdre de vue le caractère purement numérique des quantités sous logarithme, l'indication de l'unité employée à côté de la valeur numérique traitée reste absolument indispensable.

Aussi la nouvelle notation introduite devrait-elle satisfaire tout le monde car elle présente un triple intérêt :

- la quantité sous logarithme est sans dimension,
- le symbole de la grandeur physique reste intact,
- l'indication de l'inverse de l'unité de la grandeur physique supprime toute ambiguïté quant à la valeur numérique traitée.

REFERENCES

- [1] Y. NOEL, B.U.P. n° 606, 1261, 1978.
 - [2] G. DUPONT, M. DUTEIL et C. LEGUEUT, B.U.P. n° 625, 1179, 1980.
 - [3] M. DUTEIL, B.U.P. n° 635, 1233, 1981.
 - [4] J. DELLACHERIE, G. SCACCHI et J.-F. FOUCAULT, B.U.P. n° 635, 1239, 1981.
 - [5] J. DELLACHERIE, J.-F. FOUCAULT et G. SCACCHI, *Actualité Chimique*, 7, 35, 1980.
 - [6] J. E. BOGGS, J. Chem. Ed., 35, 30, 1958.
-