

ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.— **Sur la théorie chimio-cinétique et catalytique de la méthode de Mitscherlich, en Chimie Agricole, par rapport à la méthode des variantes systématiques de M. V. Homés et de Mme G.H. Homés - Van Schoor**\*, ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ν. Ρουσσοπούλου.

Dans un ouvrage, paru au commencement de 1948 [6] et dédié à l'examen, au point de vue historique et critique, des Lois du rendement en Chimie Agricole, nous avons formulé une théorie purement physico-chimique de la méthode que Mitscherlich a élaboré expérimentalement pour la détermination des besoins en engrais, ainsi que pour l'évaluation de la richesse des sols en éléments fertilisants.

La méthode de Mitscherlich, rappelons-le, est basée sur le fait expérimentalement aujourd'hui parfaitement prouvé, que l'action des engrais suit sa loi (dite de première approximation) qui rappelle la loi des réactions monomoléculaires,  $\frac{dy}{dx} = K(A - y)$  (au lieu de  $\frac{dy}{dt} = K(A - y)$  où (y) est le rendement pour une dose (x), (dy) l'augmentation, moins que proportionnelle de (y) correspondant à une augmentation (dx) de l'élément fertilisant considéré, (A) le rendement maximum avec ce dernier, les autres éléments et facteurs étant maintenus constants (ou tout au moins variant d'une façon identique pour toute la série expérimentale) et (K) une constante valable pour le fertilisant expérimenté, «seulement dans le cas, d'une constellation des autres facteurs d'action donnée» c-à-d. pour une expérience déterminée» (14, p. 60).

---

\* ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΡΟΥΣΣΟΠΟΥΛΟΥ, Ἡ Γεωργικοχημικὴ Χημειοκινητικὴ - καταλυτικὴ θεωρία τῆς μεθόδου Mitscherlich ἐν σχέσει πρὸς τὴν μέθοδον τῶν συστηματικῶς μεταβαλλομένων ἀναλογιῶν, τοῦ κυρίου Μ. V. Homés καὶ τῆς κυρίας G.H. Homés - van Schoor.

Autre chose si Mitscherlich, en utilisant une technique appopriée, arrive, surtout dans l'expérimentation en pots, à des valeurs de  $(K)$  pratiquement constantes pour  $N$ ,  $K$ , et  $P_2O_5$ .

À remarquer que dans quelques cas particuliers, d'autres auteurs ont proposé une formule d'ordre deux (voir 1938, 6 p. 101 et suiv.); comme aussi que d'autres ont proposé, avec plus ou moins de succès, d'autres formules. Notons encore que quelques particularités de la loi du rendement, trouvent leur explication si l'on admet comme loi cinétique de base la formule de Robertson (de réactions monomoléculaires autocatalytiques), d'où le nom de théorie pancatalytique de la théorie sous une forme plus générale, la substance vivante formée, agissant aussi comme catalyseur, 1961, [6].

À remarquer, aussi, que Mitscherlich, au commencement de ses études mémorables, ne considérait que la branche ascendante de la courbe du rendement et que ce n'est que plus tard qu'il modifia sa loi de première approximation précitée, pour comprendre aussi la branche descendante jusqu'à zéro, la maximum du rendement une fois atteint (et c'est sa loi dite de deuxième approximation).

L'essentiel des considérations qui justifient la théorie chimio-cinétique-catalytique, proposée dans notre ouvrage, peut se résumer ainsi qu'il suit :

1) La loi de première approximation de Mitscherlich doit être considérée comme un fait expérimental indiscutable, au même titre, par exemple, que la loi des gaz parfaits, loi aussi limite et d'approximation suffisante dans les cas d'applications courantes.

2) La croissance des végétaux et sa conséquence, le rendement, étant le résultat, dans le temps, de la transformation irréversible de la matière inorganique du milieu en substance végétale, il ne peut exister aucun doute qu'elles ne soient en fait l'expression de la cinétique de l'ensemble des réactions métaboliques dont toute plante est, lors de son développement, le siège. D'où, «pas de base plus solide pour la biocinétique, si compliquée qu'elle soit, que les lois de la cinétique chimique» (1950, 10, page 6 de l'extrait).

D'où, aussi, l'intérêt de toute tentative pour rattacher la loi du rendement aux lois de la cinétique chimique, c.à.d. à la loi d'action des

masses sous sa forme dynamique, ou, autrement, cinétique: 1948 [6], 1948 [7], 1949 [9], 1950 [10].

Ainsi le rendement doit être envisagé comme une fonction  $f(x_1, x_2 \dots x_n, t)$  et non  $f(x_1, x_2 \dots x_n)$  car on ne peut pas concevoir l'action des différents facteurs  $x_1, x_2 \dots x_n$  dont il dépend, sans qu'ils aient agi pendant un temps déterminé ( $t$ ) (voir 4, 1948, tiré à part p. 1-22). Il faudrait, donc, trouver des réactions purement chimiques qui obéissent à une loi non analogue à celle des réactions monomoléculaires mais identique avec la formule de première approximation de Mitscherlich.

Or, à une telle loi obéissent, précisément les réactions monomoléculaires purement chimiques dans lesquelles la constante ( $k$ ) dans les formules  $\frac{dy}{dt} = k(A - y)$ , ou  $y = A(1 - e^{-kt})$  est proportionnelle à la quantité ( $x$ ) d'un catalyseur de ces réactions (comme, par exemple l'inversion du saccharose sous l'influence catalytique des  $\overset{+}{H}$ ).

Alors nous devons avoir,  $y = A(1 - e^{-kxt})$  et, pour  $t = \text{constant}$ , si  $K = kt$ ,  $y = A(1 - e^{-Kx})$ , c.à.d. la formule de Mitscherlich de première approximation, qui est à la base de sa méthode d'expérimentation.

3) D'après cette manière de voir, condition tout à fait explicitée pour que la formule de Mitscherlich, rattachée ainsi à la loi des réactions chimiques monomoléculaires soit valable, est que la dose ( $x$ ) de chaque fertilisant expérimenté (qui seul varie) reste constante pendant toute la durée de l'expérience. Ce qui a été vérifié par J. Lavolay et Mme F. Lavolay, grâce à un artifice expérimental dans le cas de l'aspergillus niger cultivé sur milieu liquide (voir M. Javillier [13] 1952) (p. 156-160).

4) Mais une formule du rendement doit comprendre, comme Mitscherlich lui-même l'a reconnu, et la branche descendante de la courbe correspondante.

Car le rendement est le résultat du métabolisme de la plante, c.à.d., non seulement de phénomènes anaboliques, exprimés par sa formule de première approximation, mais aussi, simultanément, de phénomènes cataboliques.

Le plus simple est d'admettre que la matière végétale, pendant qu'elle se forme, suivant la formule initiale de Mitscherlich, sous l'action d'un facteur ( $x$ ) doit, en même temps, être détruite sous l'action de ce

même facteur, suivant toujours le même mécanisme c.à.d. proportionnellement à la quantité présente, à chaque moment, de la matière formée, ou, en d'autres termes, en obéissant à la loi d'action des masses, et plus particulièrement suivant une formule analogue à la loi des réactions monomoléculaires.

Il en résulte une formule générale, de deuxième approximation, correctement déduite, qui s'écrit  $y = \frac{KA}{K' - K} (e^{-Kx} - e^{-K'x})$  (voir 1948 [6] p. 114 et suiv. et aussi, 1948 [7], p. 8 et suiv. du tiré à part). Dans cette formule (A) est le rendement maximum, sans phénomènes cataboliques, (K) constante de vitesse correspondante aux phénomènes anaboliques et (K') constante des phénomènes cataboliques.

La formule générale ci dessus rappelle celle de la cinétique chimique qui se rapporte au cas d'une substance M (un corps radioactif par exemple) se transformant suivant une réaction monomoléculaire en une autre substance M' elle même détruite suivant une réaction du même ordre:  $M \rightarrow M' \rightarrow M'' + \dots$

A remarquer qu'une formule analogue, nous avons rencontré en étudiant les phénomènes d'osmose dans le cas du séchage du raisin de Corinthe (voir 1938 [4], p. 197 - 203 et 208 - 211 et aussi 1927 [1a], 1928 [1b], p. 442 - 452, 1929 [2], p. 443). Fait important vu le rôle de l'osmose dans les phénomènes de croissance des végétaux et de leur rendement.

5) La formule générale  $y = \frac{KA}{K' - K} (e^{-Kx} - e^{-K'x})$ , pour  $K = 0$  donne  $y = A (1 - e^{-Kx})$  c.à.d. la formule de première approximation de Mitscherlich, et il en est de même si K' est négligeable.

Mais plus intéressant est le cas où,  $K = K'$ , c.à.d. le cas où les constantes d'action anabolique et catabolique sont égales ou sensiblement égales, ou, avec une approximation suffisante surtout pour la pratique, si l'on prend pour constantes égales la moyenne de deux constantes K et K'.

Dans ce cas, le calcul montre (voir 1948 [6], p. 118 - 132 et 1948 [7], p. 148 - 166, et p. 10 - 18 du tiré à part) que la formule générale prend la forme simple et facile à retenir et manier:  $y = KAx e^{-Kx}$  ou, pour plusieurs facteurs fertilisants :

$$y = A \cdot K_1 K_2 \dots K_n x_1 x_2 \dots x_n e^{-K_1 x_1} e^{-K_2 x_2} \dots e^{-K_n x_n}$$

avec (A) le max anabolique de (y) lorsque tous les facteurs  $x_1, x_2, \dots, x_n$  varient.

En effet nous avons montré que la formule  $y = KAxe^{-Kx}$  qui comprend aussi la branche descendante de la courbe du rendement, s'applique avec une approximation satisfaisante dans de nombreux cas typiques de vérification des lois du rendement. (Expériences de Wiessman avec azote ( $(NH_4)_2SO_4$ ), et l'avoine, voir 1948 [6], p. 110 et 121-132, 1948 [7], p. 10-18 du tiré à part), expérience historique de Saussure sur l'assimilation chlorophyllienne avec pois (1949), [9], p. 1-2 du tiré à part), expériences de Raulin (1949 [9] p. 2-6), expériences de Rippel avec  $K_2SO_4$  (10 répétitions) avec l'avoine (1948) [6] p. 83-84 etc. etc.

6) La théorie générale de la méthode de Mitschelich pour l'évaluation des besoins des plantes et de la teneur en éléments fertilisants du sol proposée, satisfait, elle aussi, l'important principe de correspondance, selon lequel «La structure mathématique d'une théorie générale doit être telle que ses équations retrouvent celles des anciennes théories comme approximatives, valides dans les domaines où celles-ci avaient été appliquées avec succès. C'est un principe qui s'est imposé : y recourir témoigne de l'importance de l'histoire dans l'évolution des idées. Il permet de filtrer les éléments significatifs des connaissances acquises sur lesquelles une structure supérieure de compréhension peut être édifiée» (M. Sachs, Recherche, N° 62, Déc. 1975).

Ainsi, comme nous l'avons déjà signalé la formule

$$y = \frac{K}{K' - K} (e^{-Kx} - e^{-K'x})$$

pour  $K' = 0$  dévient  $y = A(1 - e^{-Kx})$  mais en plus, la formule  $y = KAxe^{-Kx}$ , en développant  $e^{-Kx}$  en série et en ne retenant que les deux premiers termes de la série correspondante mène, comme approximation, à la formule de Bondorff,  $y = Kx - K'x^2$  autre forme de la formule de Stoklasa. De même la formule  $y = A \cdot K_1 K_2 \dots K_n, x_1 x_2 \dots x_n e^{-K_1 x_1} e^{-K_2 x_2} \dots e^{-K_n x_n}$  dans le cas où le produit  $e^{-K_1 x_1} e^{-K_2 x_2} \dots e^{-K_n x_n}$  égale 1, devient  $y = Kx_1 x_2 \dots x_n$ .

C'est la loi que Sir J. Bose a trouvé pour l'assimilation chlorophyllienne en fonction de la température (T), concentration en  $CO_2$  (C) et

lumière (L),  $y = KCLT$ . (Loi du produit et non de l'addition des actions des facteurs : voir Sir J. Bose, La physiologie de la photosynthèse, Gauthier - Villars, Paris, 1927 p. 301, voir aussi 1948 [6] p. 64 et 142).

7) La théorie du rendement végétal, proposée (chimiocinétique-catalytique), implique une parfaite identité d'action de corps tels que divers fertilisants, les hormones, les vitamines, les enzymes etc., en tant que facteurs chimiques de la croissance, devant obéir à la même loi générale. De plus, le fait que les milliers d'actions enzymatiques dans les végétaux, agissant en solutions diluées, sont essentiellement d'ordre un (tandis que en solutions concentrées d'ordre zéro) explique la validité de la loi limite en résultant, ainsi que l'appellation d'enzymatique de la théorie.

8) Enfin, comme la formule  $y = KAxe^{-Kx}$ , se rapportant à toute la courbe du rendement (branche ascendante et descendante après un maximum), donne, approximativement les mêmes résultats numériques, jusqu'au maximum ( $x_{max}$ ), ( $y_{max}$ ) (le ( $y_{max}$ ) ne pas confondre avec (A), max. sans action catabolique), c.à.d. pratiquement, les mêmes résultats que la formule de première approximation  $y = 0,394 A (1 - e^{-Kex})$  (1948, [6] p. 141), se trouvent de ce fait confirmées toutes les conséquences importantes pour la Chimie Agricole, de la loi de Mitscherlich, soit la loi de la limite maxima du rendement, la loi de minimum de Liebig-Liebscher, et la loi de Wolff (voir 1948, [6] p. 80-83, 1948, [7], p. 6-7 du tiré à part; et aussi 1947 [5]), toutes conséquences de la loi physico-chimique de l'action des masses.

Mais déjà en 1949, nous insistions sur le besoin de nouvelles expériences systématiques avec variation aussi de plus d'un facteur (1949, [9] p. 8 du tiré à part, 1950 [10], p. 7) et nous concluons ainsi :

«Étant donnée l'importance capitale indiscutable des lois de croissance et du rendement, clefs de voûte de la Chimie Agricole et de l'Agronomie on comprend l'intérêt de ces études, pour la Science et la pratique agricole.»

«Mais ces études, qui contribueraient beaucoup à nous rendre de plus en plus maîtres de la production agricole, ne sauraient être entreprises, et leur programme ne peut être tracé, que par des établissements scientifiques ad hoc pouvant disposer de toutes les ressources actuelles en moyens et en personnel compétent (1950, [10], p. 6-7).»

Depuis, la contribution théorique et expérimentale la plus importante, sans contredit, sur le sujet — sans en rien diminuer celle très importante d'autres auteurs — sont les travaux systématiques et suivis de M. V. Homés et de M<sup>me</sup> GH. Homés - Van Schoor, se rapportant à leur méthode dite des variantes systématiques (voir surtout 1961, [15], 1966 [16] et 1969 [17] : dans ce dernier ouvrage avec bibliographie sur les lois du rendement).

Voir aussi 1972 [18], les comptes - rendes de la deuxième semaine l'études, 10 - 16 Avril 1972, I<sup>ère</sup> partie p. 1 - 687 et II<sup>me</sup> partie p. 889 - 1423, Édition de la Pontificia Academia Scientiarum, Civita Vaticana, l'appendice sous le titre «Effet de la fumure complètement équilibrée sur la production des plantes cultivées» (p. 1258 - 1281) par M. V. Homés, avec brève bibliographie, tant en ce qui concerne la théorie, que en ce qui concerne les applications de la méthode.

Tandis que la méthode de Mitscherlich «permet l'étude de l'effet des éléments fertilisants «pris un à un, et que, dans ces conditions les éléments autres que N, P, K paraissent, en effet, exercer un effet bien moins important que ceux-ci», la méthode des variantes systématiques, c.à.d. dans laquelle les rapports des éléments testés, varient systématiquement dans l'expérimentation permet de déterminer la composition optimum d'un engrais de six éléments majeurs (N, P, S, K, Mg, Ca). «Pour connaître cet engrais à la dose testée, il suffit de six à sept traitements expérimentaux et d'un rémoin. Pour une autre dose de cet engrais, à composition optimum, à une autre dose moindre ou plus élevée, il suffit de six autres traitements : On résout ainsi un problème qu'aucune autre méthode ne permet de résoudre avec cette faible extension expérimentale».

Dans la méthode des variantes systématiques on exprime les doses employées en équivalents chimiques ce qui simplifie les considérations sur les phénomènes osmotiques, toxiques etc., ainsi que les calculs des concentrations, forces ioniques etc.

De plus, en étudiant l'action de la variation de plus d'un facteur, p. ex. de deux, pour une dose des autres facteurs constante et la somme des facteurs variants aussi constante, on trouve que l'effet de la dose totale dépend du rapport de chaque élément fertilisant, par rapport aux autres. Bien entendu, la méthode des variantes systématiques peut aussi

être appliquée dans le cas aussi de moins de six éléments majeurs, p. ex. trois (N. P. K.). De plus la méthode permet d'autres manifestations que les manifestations pondérales. Ainsi, elle a été appliquée avec succès à la culture du pénicillium pour la production de pénicilline etc. ; aux effets des fertilisants sur les caractères qualificatifs de la production végétale, p. ex. teneur en substances utiles (sucre de betteraves, huile des oléaginées et acidité de l'huile cette dernière étant influencée par le groupe cationique, K, Mg, Ca, mais pas par le groupe anionique N, P, S., etc. etc.) (Pour plus de détails voir [18]).

Quant à la théorie de la méthode elle aussi prend en considération la loi d'action des masses (sans toutefois recourir à la cinétique chimique et sans rien présumer sur l'ordre de réaction), mais aussi les phénomènes osmotiques et toxiques qui, assurément interviennent dans les phénomènes de croissance des végétaux et de leur rendement. Et pour chaque cas considéré la théorie aboutit à des formules déduites par son application dans ces cas. Un avantage des formules de la théorie de M. Homés et de Mme Homés - Van Schoor, épousant en effet bien les faits expérimentaux, est que pour les mêmes erreurs expérimentales (importantes surtout pour la branche descendante de la courbe du rendement), les erreurs relatives de calcul, sont, à cause de la forme de leurs formules, moindres.

Or, le but principal de cette étude est de confronter des résultats typiques de l'application de la méthode des variantes systématiques, avec les résultats que donne l'application de la théorie limite de la méthode de Mitscherlich, résumée par la formule  $y = KA_x e^{-Kx}$  (pour un facteur variant) doublement approximative (admission d'ordre de réaction 1 et admission que  $K = K'$ ), ou

$$y = K_1 K_2 \dots K_n \cdot A \cdot x_1 x_2 \dots x_n e^{-K_1 x_1} e^{-K_2 x_2} \dots e^{-K_n x_n}$$

(pour plusieurs facteurs variant).

Voici les résultats de cette comparaison. Nous considérons trois cas particuliers :

1<sup>er</sup> cas : 1 fertilisant variant les autres restant constants.

Dans ce cas il est rationnel de considérer la formule pour un facteur  $y = KA_x e^{-Kx}$  comme conséquence de la formule pour plusieurs facteurs

$$y = K_1 K_2 \dots K_n \cdot A \cdot x_1 x_2 \dots x_n e^{-K_1 x_1} e^{-K_2 x_2} \dots e^{-K_n x_n}$$



En posant dans cette formule ( $x_1$ ) seul variant et  $x_2, x_3, \dots, x_n$  constants, la somme de  $K_2 x_2, K_3 x_3 \dots K_n x_n$ , est aussi constante et la formule générale s'écrit :

$$y = K_1 x_1 A e^{-K_1 x_1} (K_2 x_2 \dots K_n x_n) e^{-(K_2 x_2 + \dots + K_n x_n)}$$

soit  $y = K' x_1 A e^{-K_1 x_1}$  et en posant  $K' = \frac{K_1}{n}$ ,

$$ny = K_1 x_1 A e^{-K_1 x_1} \text{ ou } Y = K_1 x_1 A e^{-K_1 x_1}$$

ce qui revient à changer l'échelle de ( $y$ ) (de manière que pour  $x_{\max} = \frac{1}{K_1}$  :  $y_{\max} = \frac{A}{2,718}$ ) l'allure de la courbe  $f(x, Y)$  restant la même que celle de  $f(x, y)$ .

On voit donc que, dans le cas d'un facteur variant nous pouvons appliquer la formule  $y = KAx e^{-Kx}$ , tout en considérant aussi les autres facteurs de la fertilisation qui restent constants.

En parlant de la formule  $y = KAx e^{-Kx}$  nous avons déjà cité quelques exemples typiques d'application de celle-ci et nous n'y reviendrons pas.

2<sup>ème</sup> cas — Dans ce cas deux facteurs  $x_1$  et  $x_2$ , à somme constante,  $x_1 + x_2 = a$ , varient simultanément, de telle sorte que la somme de  $x_1 + x_2$  soit toujours égale à  $a$ , les autres facteurs étant maintenus constants. Dans ce cas M. Homès et M<sup>me</sup> Homès - Van Schoor, ont montré que le rendement dépend du rapport de  $x_1$  et  $x_2$ .

Appliquons la formule :

$$y = K_1 K_2 \dots K_n A \cdot x_1 x_2 \dots x_n e^{-(K_1 x_1 + K_2 x_2 + \dots + K_n x_n)};$$

dans le cas considéré nous devons avoir :

$$y = K_1 K_2 A x_1 x_2 e^{-(K_1 x_1 + K_2 x_2)} \cdot K_3 x_3 \dots K_n x_n \cdot e^{-(K_1 x_1 + K_2 x_2 + \dots + K_n x_n)}$$

et  $x_3, x_n$  étant constants :

$$y = K x_1 x_2 e^{-(K_1 x_1 + K_2 x_2)} \quad (I)$$

Cette formule, en variables réduites, exprimées en unités équivalentes, peut se mettre sous la forme :

$$\bar{y} = K \bar{x}_1 \bar{x}_2 e^{-K(\bar{x}_1 + \bar{x}_2)},$$

avec :

$$\bar{y} = y \frac{K_1 K_2}{K}, \quad \bar{x}_1 = \frac{K_1 x_1}{K} \quad \text{et} \quad \bar{x}_2 = \frac{K_2 x_2}{K}.$$

En substituant dans (I) nous avons :

$$\frac{\bar{y} K^2}{K_1 K_2} = K \frac{K \bar{x}_1}{K_1} \cdot \frac{K \bar{x}_2}{K_2} e^{-\left(\frac{K_1 K \bar{x}_1}{K_1} + \frac{K_2 K \bar{x}_2}{K_2}\right)}$$

on

$$\bar{y} = K \bar{x}_1 \bar{x}_2 e^{-K(\bar{x}_1 + \bar{x}_2)} = K \bar{x}_1 \bar{x}_2 \cdot \text{Constante}.$$

Nous avons donc finalement  $\bar{y} = K' \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2$ .

Ainsi nous pouvons, dans ce cas appliquer la formule :  $y = Kx_1 x_2$ .

Seulement que, dans ce cas la courbe doit être symétrique, le produit  $x_1 \cdot x_2$ , pour  $x_1 + x_2 = a$  ayant un maximum pour  $x_1 = x_2 = \frac{a}{2}$ , avec  $y=0$  pour un des facteurs  $x_1$  et  $x_2$  égal à zéro, du moment que les facteurs  $x_1$  et  $x_2$  sont (ainsi que les facteurs qui restent constants) indispensables et qu'il s'agit comme toujours des solutions nutritives avec substrat inerte (sable pur) ou sans substrat.

La formule analogue, pour ce cas, de M. Homés et M<sup>me</sup> Homés - Van Schoor, est  $y = Kx_1^n x_2^{n'}$ , avec  $x_1 + x_2 = a$ .

Appliquons la formule  $y = Kx_1(a - x_1)$ , c.à.d. en admettant un ordre 1 d'après la théorie de la méthode Mitscherlich, aux résultats d'une expérience typique sur *Nicotiana tabacum* (Variété Gembloux ; 06) cultivée, en vases de végétation sur quartz de Norvège additionné de solutions nutritives sous abri vitré.

L'alimentation en éléments indispensables majeurs par plante exprimés en m. éq. gr. consistait en N=77, S=53, P=53, Mg=30 et K+Ca=120, en tout 333 m. éq. gr. (en plus de Mn, Zn, B, Cu, Fe) (N, S, P, K, Ca, Mg pour désigner les équivalents nitrate  $\frac{NO_3}{1} = 62$ , sulfate  $= \frac{SO_4}{2} = 48$ , phosphate  $\frac{PO_4}{3} = 31,7$   $\frac{K}{1} = 39$ ,  $Ca = \frac{40}{2} = 20$ ,  $\frac{Mg}{2} = \frac{24}{2} = 12$ ).

Dans cette expérience le complément invariant comporte 4 éléments (N + S + P + Mg = 213 m. éq. gr.). La somme de deux éléments variables (K + Ca) est de 120 m. éq. gr.

Au sein de cette somme 120 m. éq. gr. les traitements diffèrent sur les proportions de potassium ( $x$ ) et de calcium ( $1 - x$ ), telles qu'elles figurent dans le Tableau I (voir M. Homés - Mme Homés Van - Schoor, 1969, [17] p. 19). Dans le tableau figurent aussi les rendements en poids sec par plante après 62 jours de culture.

TABLEAU I  
Proportions relatives de K ( $x$ ) et de Ca ( $1 - x$ ) et rendements  
en grammes de matière sèche.

I Traite- ment	II $x$	III $1 - x$	IV poids sec observé (Homés - V. Sch.)	V poids sec calculé d'après $y = 78,6 x (1 - x)$
1	0	1	0	0
2	0,167	0,833	11,3	10,9
3	0,333	0,667	13,5	17,5
4	0,5	0,5	15,3	19,6
5	0,667	0,333	18	17,5
6	0,833	0,167	15,1	10,9
7	1	0	0	0

Les chiffres de la colonne V ont été calculés au moyen de la formule  $y = 78,6 x (1 - x)$ , la constante  $K = 78,6$  étant la moyenne des valeurs de K obtenues en introduisant dans la formule  $y = Kx (1 - x)$  les valeurs correspondantes de ( $x$ ), ( $1 - x$ ), et ( $y$ ) observées des colonnes II, III et IV du tableau (I). On trouve, en effet, ainsi comme moyenne  $K = 78,6 \pm 8,8$ .

Les chiffres de la colonne V du tableau I expriment le degré d'approximation des calculs au moyen de la formule plus simple  $y = K(x) (1 - x)$ . D'autre part ils impliquent une courbe symétrique à cause de ce que le produit  $x(1 - x)$  avec  $x + (1 - x) = 1$ , doit devenir max pour  $x = 1 - x = 0,5$  (valeur pour laquelle  $y \text{ max} = 19,6$ ).

Le Schéma 1 donne la courbe correspondante à  $y = 78,6 x(1 - x)$  par rapport à la courbe des valeurs probables d'après M. Homés - Mme

Homés - Van Schoor  $y = 25x^{0,44} (1-x)^{0,22}$  avec  $x \text{ max} = 0,667$  et  $y \text{ max} = 16,5$  (valeur probable au lieu de  $y \text{ max}$  observé 18).

Nous remarquerons enfin que d'après la formule  $y = kx(a-x)$  avec  $x + (a-x) = \text{Const.} = a$ , le rendement pour une même valeur du produit  $a(a-x)$  est aussi, indépendant de la somme totale des facteurs et qu'aussi pour n'importe quelle somme totale des facteurs le rendement ne dépend que de la valeur du produit  $x(a-x)$ .

Mais ce cas n'intéresse pas la méthode de Mitscherlich qui n'étudie l'effet des trois éléments, N, P, K que pris un à un. La formule approchée  $y = Kx_1x_2 = Kx_1(a-x_1)$  (au lieu de  $y = Kx_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2} = Kx_1^{n_1} \cdot (a-x_1)^{n_2}$  peut être donc appliquée seulement si la courbe expérimentale est plus ou moins symétrique.

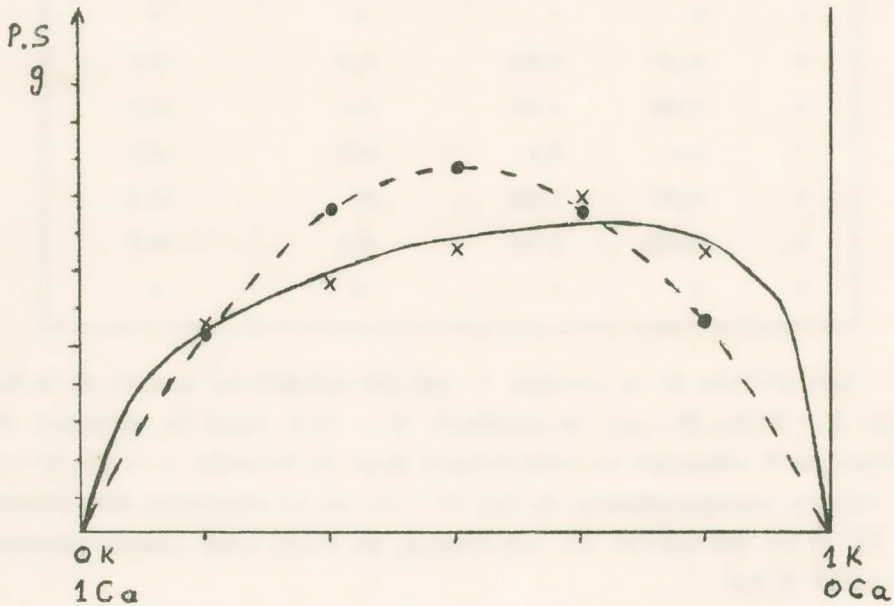


Schéma I. Rendement en matière sèche ( $y$ ) en fonction des proportions relatives de potassium et de calcium. Expérience sur le tabac.

- +  $y$  observés
- courbe d'après H - VS.  
( $y = 25x^{0,44} (1-x)^{0,22}$ )
- - - - courbe d'après colonne V du tableau I.

3ème cas. Action de la quantité totale d'aliments, en maintenant les proportions des constituants invariants.

Dans ce cas la formule :

$$y = K_1 K_2 \dots K_n \cdot A x_1 x_2 \dots x_n e^{-(K_1 x_1 + K_2 x_2 + \dots + K_n x_n)} \quad (I)$$

lorsque, comme dans la pratique courante et dans la méthode de Mitscherlich plus particulièrement  $x_1, x_2, \dots, x_n$  sont chacun employé à la dose optima ( $x_{\max}$ ), d'après la formule  $y = Kx A e^{-Kx}$ , donc,

$$x_{\max} = \frac{1}{K}, \text{ nous avons } x_1 = \frac{1}{K_1}, x_2 = \frac{1}{K_2}, \dots, x_n = \frac{1}{K_n}, \text{ et}$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + \dots + \frac{1}{K_n} = a = \frac{1}{K} \quad (II)$$

Pour un mélange X, homogène à (a), où (X) varie, puisqu'à une quantité (X) correspond une quantité (x) (quelquonque:  $x = ma$ ), et la quantité (a) à la quantité (x), donc à (X) une quantité (x) :

$$\frac{xX}{a} = KxX \quad (III)$$

nous devons avoir en substituant dans la formule (I) x par  $KxX$  d'après (III) et  $K_1 x_1, K_2 x_2 \dots K_n x_n$ , dans l'exposant de (e) par  $Kx_1 X, Kx_2 X \dots$

$K_n X$ , toujours d'après (III), avec  $x_1 = \frac{1}{K_1}, x_2 = \frac{1}{K_2}, \dots, x_n = \frac{1}{K_n}$  :

$$y = K_1 K_2 \dots K_n A K X \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{K_2} \dots \frac{1}{K_n} e^{-\left(\frac{K_1 X K}{K_1} + \frac{K_2 X K}{K_2} + \dots + \frac{K_n X K}{K_n}\right)},$$

soit :  $y = KAXe^{-Kx}$ .

D'ailleurs on peut généraliser la démonstration précédente en posant dans la formule (I) :

$$x_1 = \lambda_1 X, \quad x_2 = \lambda_2 X, \quad \dots, \quad x_n = \lambda_n X.$$

Nous avons ainsi :

$$y = K_1 K_2 \dots K_n A \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n X^n e^{-(K_1 \lambda_1 + K_2 \lambda_2 + \dots + K_n \lambda_n) X},$$

ou

$$y = K' A X^n e^{-Kx} \quad (IV)$$

Cette formule (IV), (c'est dans ce cas la formule de Homés H. v. S) sur d'autres conséquences de laquelle nous n'insisterons pas, a comme

maximum  $X_{\max} = \frac{n}{K}$ , au lieu de  $X_{\max} = \frac{1}{K}$ , d'après  $y = KAX e^{-Kx}$ .

En l'assujettissant de manière à avoir le même  $\max = \frac{1}{K}$  (que  $y = KAXe^{-Kx}$ ), nous arrivons (puisque (n) dans la formule (IV) doit être pris comme égal à 1) à pouvoir appliquer, vu la souplesse de la formule fondamentale  $y = KAXe^{-Kx}$  dans ce troisième cas aussi et d'une façon générale la formule  $y = KAXe^{-Kx}$ .

Appliquons cette formule à une expérience citée par Homés et Homés - Van Schoor (p. 60-61 de leur Nutrition minérale des végétaux) résumée par le tableau (II) et le schéma (II) (Courbe de M. et M. et van Schbor correspondant à la formule probable calculée par régression :

$$y = 0,000016 \cdot x^{2,5743} \cdot e^{-0,00184x} \quad (\text{I}).$$

On peut calculer (y), par la formule  $y = Kxe^{-Kx}$ . A de deux manières:  
1ère manière. Pour deux valeurs de (x) et (y) correspondantes (xa), (ya) et (xb), (yb) ou  $x_a < x_b$  nous devons avoir :

$$\frac{y_a}{y_b} = \frac{KAx_a e^{-K \cdot x_a}}{KAx_b e^{-K \cdot x_b}}, \quad \text{soit} \quad \frac{y_a x_b}{y_b x_a} = e^{K(x_b - x_a)}$$

ou, encore 
$$K = \frac{1}{0,434 (x_b - x_a)} \cdot \log \frac{y_a \cdot x_b}{y_b \cdot x_a} \quad (\text{formule II}).$$

TABLEAU II

Poids sec d'une plante de cotonnier en gr. (y) en fonction de la dose alimentaire (x) en équivalents - gr.

I Dose (x) en équiv. gr	II (y) expéri- mental en gr	III (y) calculé (H - H van S) $y = 0,000016 x^{2,5743} \cdot e^{-0,00184x}$	IV (y) calculé d'après $y = 0,73 \cdot 299,7x e^{-0,73x}$	V (y) calculé d'après $y = 0,6667 \cdot 388,7 e^{-0,6667x}$
0	0	0	0	0
0,5	61	57	76	93
1	105	135	105	133,1
1,5	143	144	110	143,1
2	138	128	102	138,5
2,5	88	90	88	122,5
3	52	57	75	105,3

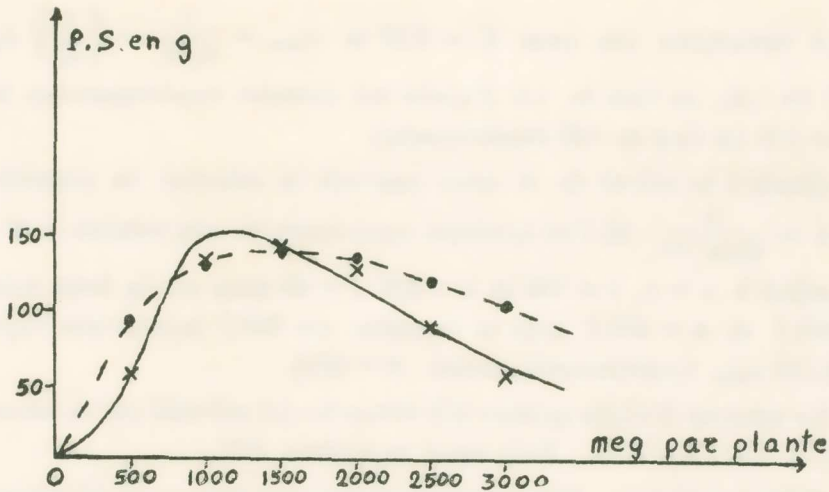


Schéma II. Rendement en matière sèche de cotonier en fonction de la dose alimentaire totale en equival. gr (x).

- + y observés
- courbe d'après H - HVS.  
( $y = 0,000016x^{2,5743} e^{-0,00184x}$ )
- - - - courbe d'après  $y = 0,73 \cdot 299,7x \cdot e^{0,73x}$

Or, comme on dispose de 6 couples (x), (y) les combinaisons simples possibles sont  $C_m^n = C_6^2 = \frac{6 \cdot 5}{2} = 15$ .

Et par application successive de la formule (II) aux 15 combinaisons possibles nous obtenons comme moyenne des quinze valeurs de K obtenues :  $K = 0,74 \pm 0,1$ .

Mais, comme les erreurs expérimentales relatives sur (y) d'après la formule (II) s'ajoutent (ainsi que l'on peut voir par application de la méthode de Sénarmont : voir Introduction aux lois du rendement p. 128), il est préférable, d'admettre comme valeur probable de K, la valeur probable d'après Le Châtelier, en éliminant les valeurs extrêmes, jusqu'à aboutir à une valeur unique, ici 0,73 ( $\approx 0,7$ ) correspondant à la combinaison des couples  $x = 1$  et  $y_1 = 105$  et  $x = 2,5$  et  $y = 88$  (au lieu de K, d'après le max. expérimental et la formule

$$y = KAx e^{-Kx}, \quad K = \frac{1}{x_{\max}} = \frac{1}{1,5} = 0,6667 (\approx 0,7)$$

À remarquer que pour  $K = 0,73$  le  $x_{\max} = \frac{1}{0,73} = \left(\frac{1}{K}\right)$  égale à 1,37 ( $\approx 1,4$ ), au lieu de 1,5 d'après les données expérimentales (et  $y_{\max} = 110$  au lieu de 143 expérimental).

Quant à la valeur de  $A$  nous pouvons la calculer en considérant que  $A = \frac{y}{Kx e^{-Kx}}$ . Si l'on applique cette formule aux valeurs de  $K$  correspondant à  $x = 1$ ,  $y = 105$  et  $x = 2,5$ ,  $y = 85$  nous avons deux valeurs  $A = 297,7$  et  $A = 301,7$  dont la moyenne est 299,7 (tandis que l'égalité  $A = 2,718 y_{\max}$  expérimental, donne  $A = 299$ ).

La colonne (IV) du tableau (II) donne les ( $y$ ) calculés par la formule :  $y = 0,73 \cdot 299,7 x e^{-0,73x}$ . Voir aussi le schéma (II).

2ème manière; Plus simplement nous pouvons avoir directement, à partir des valeurs expérimentales :

$$K = \frac{1}{x_{\max}} = \frac{1}{1,5} = 0,6667$$

$$A = 2,718 y_{\max} = 2,718 \cdot 143 = 388,7.$$

Donc  $K$ , calculée de cette manière égale à  $K = 0,6667 \approx 0,7$  au lieu de  $K = 0,73 \approx 0,7$  d'après la première manière et le  $y_{\max}$ . (voir colonne (V) du tableau (II)) coïncide avec la valeur expérimentale 143,0 (143,1).

Les valeurs de ( $y$ ), dans la colonne (V) du tableau (II) ont été calculées au moyen de la formule

$$y = 0,6667 \cdot 388,7 x e^{-0,6667 x} \quad (\text{III})$$

La même formule  $y = KAx e^{-Kx}$  appliquée, d'après la deuxième manière, dans un cas semblable au précédent (1969, (17) p. 60 - 61) conduit au tableau III et au schéma correspondant (III).

$$\text{En effet } K = \frac{1}{x_{\max}} = \frac{1}{1} = 1, \quad A = 2,718 y_{\max} = 2,718 \times 215 = 584,4$$

$$y_{\max} \text{ experimental} = 215 \quad y = 584,4 x e^{-x}$$

(pour  $x_{\max} = 1$ )



TABLEAU III

Poids sec en gr d'une plante de cotonnier (y) en fonction de la dose alimentaire totale (x) en équiv. gr.

I Dose (x)	II (y) expérimental	III (y) recalculé d'après formulé : $y = 0,851 x^{0,8999} \cdot e^{-0,00697 x}$	IV (y) calculé d'après $y = 584,4 x e^{-x}$
0	0	0	0
0,5	162	162	177,3
1	215	214	215
2	198	198	210,6
2,5	173	173	138

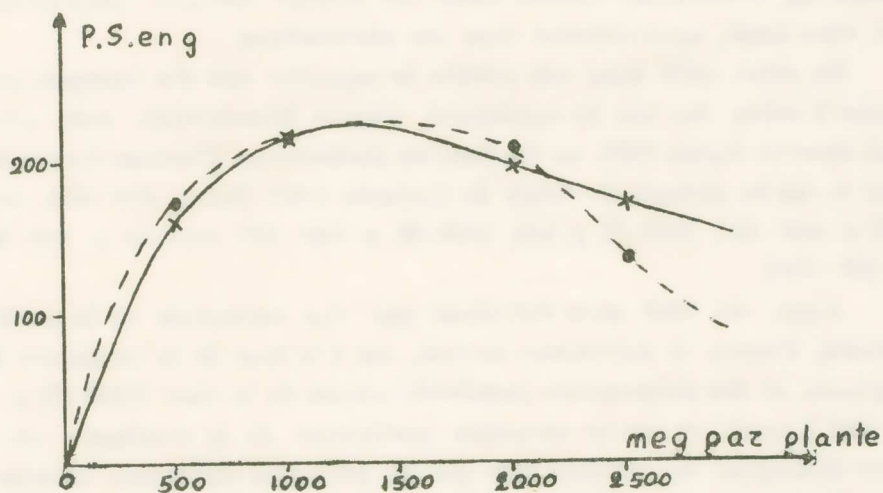


Schéma III. Rendement en matière sèche de cotonnier (y) en fonction de la dose alimentaire totale en équiv. gr (x).

- + y observés
- courbe d'après H - HVS.  
 $y = 0,851 \cdot x^{0,899} e^{-0,00699x}$
- - - - courbe d'après  $y = x 584,4 \cdot e^{-x}$

D'après ce qui précède on voit que les formules auxquelles conduit la théorie physicochimique - chimiocinétique et catalytique de la Méthode de Mitscherlich, formules répétées les simples et limites, faciles à manier et à retenir, sont en général en accord, avec les formules de M. Homés et de Mme Homés - Van - Schoor, qui épousent mieux et avec une meilleure approximation l'ensemble des faits expérimentaux.

Bien entendu aussi, ils restent, d'ailleurs, beaucoup de points obscurs à élucider dans l'étude des lois du rendement.

Maintenant, quant à l'accord sur plusieurs points essentiels de deux théories, (jusqu'au maximum  $x$ ) la théorie chimiocinétique-catalytique de la méthode de Mitscherlich et la théorie féconde des variantes systématiques — se trouvant entre elles dans le rapport, en quelque sorte, de la loi des gaz parfaits et la loi dite de Van der Waals—la raison en est que les deux théories ont comme base commune la loi des masses, et que toutes deux prennent aussi en considération les phénomènes osmotiques, qui jouent un grand rôle dans les phénomènes de croissance et par conséquence du rendement, comme aussi les actions toxiques - antitoxiques qui, elles aussi, interviennent dans ces phénomènes.

En effet, qu'il nous soit permis de rappeler que des formules analogues à celles des lois du rendement d'après Mitscherlich, nous avons déjà observé depuis 1927, en étudiant les phénomènes d'osmose (exosmose) dans le cas de séchage du raisin de Corinthe (1927 [1 $\alpha$ ] p. 464 - 472, 1928 [1 $\beta$ ] p. 442 - 452, 1929 [2] p. 443, 1938 [4] p. 149 - 237, surtout p. 191 - 203 et 208 - 211).

Ainsi, dès 1948 nous écrivions que «La formation de la matière vivante, d'après le mécanisme exposé, est à la base de la croissance des végétaux et des phénomènes physicochimiques de la vie» (1948 [7] p. 21 du tiré à part), et que le caractère particulier de la croissance est en effet déterminé «en premier lieu par les processus chimiques intérieurs à la cellule, qui ont pour résultat l'augmentation de la pression osmotique, et en second lieu par les qualités osmotiques de la couche extérieure du protoplasme, laquelle se laisse traverser librement par l'eau mais non par tous les sels qui y sont dissous» (J. Loeb, La conception mécanique de la vie, 4ème édition, Alcan, p. 125).

Et nous concluons: «Ainsi la croissance, en dernière analyse, est le résultat de la formation, sous l'action de facteurs jouant un rôle cata-

lytique, de matière vivante douée elle même de propriétés catalytiques et d'une importante endosmose corrélative d'eau, qui marche parallèlement avec cette formation et qui suit des lois analogues».

Quant à l'action toxique - antitoxique on sait, par les travaux de A. K. V. Lohrmann et de G. Lohmann, cités par K. Scharrer (Biochemie der Spurenelementen, F. Parey, 3<sup>e</sup> édition, Berlin - Hannover, p. 8) que l'action antitoxique suit elle aussi la loi du rendement et qu'ainsi, cette action aussi, s'incorpore dans cette loi.

#### CONCLUSIONS — RÉSUMÉ

Dans ce travail, après avoir exposé l'essentiel des considérations qui justifient la théorie chimiocinétique - catalytique (limite et approximative) de la méthode expérimentalement prouvée de Mitscherlich, résumée dans la formule  $y = KAXe^{-Kx}$ , et de la théorie très poussée de M. Homés et de M<sup>me</sup> Homés - Van Schoor de leur précieuse méthode des variantes systématiques, nous confrontons les résultats de quelques expériences typiques de ces auteurs, avec les prévisions tirées de la formule  $y = KAXe^{-Kx}$ .

L'accord relaté, dans les cas cités, (jusqu'au max.) s'explique par ce que les deux théories ont comme base commune la loi d'action des masses et que toutes les deux prennent aussi en considération les phénomènes osmotiques et toxiques - antitoxiques, dont le rôle dans la croissance des végétaux et sa conséquence le rendement, est indéniable.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1a. N. C. Roussopoulos, Sur la vitesse de séchage du raisin de Corinthe. Actes de l'Académie d'Athènes (en grec), 2, p. 464 - 472, 1927.
- 1b. —, Sur la vitesse de séchage du raisin de Corinthe, Annales de la Science Agronomique française et étrangère, p. 442 - 452, Sept. - Oct. 1928.
2. —, Sur le séchage du raisin de Corinthe sous température constante, en atmosphère confinée et en présence de deshydratants, Actes de l'Académie d'Athènes (en grec), 4, p. 443, 1929.
3. —, Action de la température sur la vitesse de séchage du raisin de Corinthe, Actes de l'Académie d'Athènes (en grec), 6, p. 464, 1931.
4. —, Recherches physicochimiques sur le raisin de Corinthe et son séchage,

- Annales des Sciences physiques et mathématiques, Université de Thessaloniki, (en grec), p. 149 - 237 (avec large résumé en français), 1938.
5. —, La loi de Wolff comme conséquence de la loi Baule - Mitscherlich (en grec). Actes de l'Académie d'Athènes, 1 Mai 1947.
  6. —, Introduction aux lois du rendement des végétaux (en grec), p. 1 - 304, Athènes, 1948.
  7. —, La loi du rendement et Chimie Agricole. Annales Agronomiques, p. 148 - 166, tiré à part de 22 p, Mars - Avril 1948.
  8. —, Dédution de la formule de Mitscherlich de première approximation au moyen de l'algèbre élémentaire, Annales Agronomiques, No 6, p. 708 - 712, Nov - Dec, 1948.
  9. —, Mémoire complémentaire sur la loi du rendement en Chimie Agricole, Annales Agronomiques, No 5, p. 782 - 790, tiré à part pp. 9, Sept. Oct. 1949.
  10. —, Loi de croissance et loi du rendement. Annales Agronomiques, No 1, p. 108 - 114, tiré à part pp. 7, 1950.
  11. —, La formation de la substance végétale considérée comme phénomène pancatalytique. Vitalstoffe - Zivilisations Krankheiten, Heft 21, 1961.
  12. —, Sur l'utilisation économique optima ou optimum des engrais. Rapport au 7ème Symposium de l'Institut de Potasse à Athènes, Comptes rendus, p. 78 - 88, 1962.
  13. M. Javillier, Les éléments chimiques et le monde vivant, Flammarion, p. 156 - 160. Paris, 1952.
  14. Ulrich, Die Wechselbeziehungen von Boden und Pflanze in physikalisch-chemischer Betrachtung, Enke, Stuttgart, 1961.
  15. M. V. Homés, L'Alimentation minérale et équilibrée des végétaux, Vol. I, Universa, Wetteren, Belgique, 1961.
  16. M. V. Homés - G. H. Van Schoor, L'alimentation équilibrée des végétaux, Vol. II, Universa, Wetteren, Belgique, 1966.
  17. —, La nutrition minérale des végétaux, Masson et Cie, 1969, avec large bibliographie aussi sur les lois du rendement.
  18. Pontificia Academia Scientiarum, 1973, 12<sup>me</sup> Semaine d'étude 10 - 16 Avril 1972 : L'emploi des fertilisants et leur effet sur l'accroissement des récoltes notamment par rapport à la qualité et à l'économie», I<sup>ère</sup> Partie, p. 1 - 687, II<sup>me</sup> Partie, p. 688 - 1423 voir appendice, p. 1229 : par M. V. Homés : Effet de la fumure complètement équilibrée sur les plantes de grande culture (avec brève bibliographie sur la méthode des variantes systématiques et sa théorie) Aedibus Civita Varicana.

## Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἐχομεν τὴν τιμὴν  $v$  ἀνακοινώσωμεν εἰς τὴν Ἀκαδημίαν ἐργασίαν ἡμῶν ὑπὸ τὸν τίτλον ἢ Γεωργοχημικὴ χημειο - κινητικὴ - καταλυτικὴ θεωρία τῆς μεθόδου Mitscherlich, ἐν σχέσει πρὸς τὴν μέθοδον τῶν συστηματικῶς μεταβαλλομένων ἀναλογιῶν τῶν M. V. Homés καὶ τῆς Kας GH Homés - van Schnoor.

Ἦδη κατὰ τὸν ΙΗ' αἰῶνα πρῶτος ὁ Turgot ὑπεστήριξεν ὅτι ἡ γεωργικὴ παραγωγὴ ἀκολουθεῖ τὸν ὁμώνυμον νόμον τῆς συνεχῶς μειουμένης ἢ μὴ ἀναλόγου ἀξίσεως τῆς ἀποδόσεως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς αὐτῆς συνεχιζομένης ἀξίσεως τῶν παραγόντων τῆς παραγωγῆς.

Ὁ de Saussure (1804) μελετῶν τὴν ἀύξισιν τῆς ἀποδόσεως πίσων συναρτήσει ἀύξουσῶν δόσεων  $CO_2$  εὐρίσκει τὸ αὐτό, δηλ. ὅτι ἐφ' ὅσον αὐξάνει ἀπὸ τοῦ μηδενὸς τὸ ποσὸν τοῦ  $CO_2$ , ἡ ἀπόδοσις αὐξάνει κατ' ἀρχὰς σχετικῶς ταχέως καὶ κατόπιν βραδέως μέχρι ἑνὸς μεγίστου διὰ νὰ κατέλθῃ κατόπιν ταχέως μέχρι πρακτικῶς τοῦ μηδενός: δηλ. ὅτι ἡ καμπύλη ἀποδόσεως, ὡς λέγομεν σήμερον, περιλαμβάνει ἓνα ἀνερχόμενον κλάδον, διὰ τὸν ὁποῖον ἰσχύει ὁ νόμος τῆς μὴ ἀναλόγου ἀποδόσεως, καὶ ἓνα κατερχόμενον κλάδον.

Ὅμως οἱ πρῶτοι χημικοί, μετὰ τὴν ἴδρυσιν τῆς συγχρόνου χημείας, κατέληγον εἰς ἀντίθετον συμπέρασμα, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν ἀνερχόμενον κλάδον τῆς καμπύλης ἀποδόσεως: πειραματιζόμενοι μὲ μικρὰς δόσεις λιπασμάτων, εὐρισκον ὅτι ἡ ἀπόδοσις μεταβάλλεται κατ' εὐθειᾶν ἀναλογίαν, μέχρις ἑνὸς σημείου εἰς τὸ ὁποῖον πάνει οἰαδήποτε ἀύξεις.

Εἰς τὴν ἀντίθεσιν αὐτήν, μεταξὺ οἰκονομολόγων καὶ χημικῶν ἔθεσαν τέλος, ὑπὲρ τῶν οἰκονομολόγων, αἱ συστηματικαὶ μὲ βελτιωμένας (ἰδίως εἰς δοχεῖα) μεθόδους καὶ τεχνικὰ μέσα ἐργασίας τοῦ E. A. Mitscherlich (+ 1956) ποὺ χρονολογῶνται ἀπὸ τοῦ 1909.

Διὰ τὸν ἀνερχόμενον κλάδον τῆς καμπύλης ἀποδόσεως εὐρίσκει, πειραματιζόμενος, ὅτι οὗτος ἀκολουθεῖ τύπον ἀνάλογον, ἀλλ' ὄχι τὸν αὐτόν, μὲ τὸν τύπον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων τῆς χημικῆς κινητικῆς, εἰς τὸν ὁποῖον ἀντὶ τῆς μεταβλητῆς χρόνου ( $t$ ) ἔχομεν μεταβλητὴν ( $x$ ), ὅπου ( $x$ ) τὸ ποσὸν ἀναγκαίου θρεπτικοῦ στοιχείου.

Ὁ νόμος οὗτος τοῦ Mitscherlich, λεγόμενος πρῶτης προσεγγίσεως, διὰ τὸν ἀνερχόμενον κλάδον τῆς καμπύλης, δύναται νὰ θεωρηθῇ σήμερον ὡς πλήρως ἐπαληθευμένος, ὑπὸ τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας πειραματίζεται.

Ἀσφαλῶς εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις εὐρέθησαν ἰσχύοντες καὶ ἄλλοι τύποι καὶ ὠρισμένα ἰδιοτυπία τῆς καμπύλης ἀποδόσεως ἐξηγοῦνται διὰ τοῦ νόμου, διὰ

τὸν χρόνον, τοῦ Robertson (αὐτοκαταλυτικῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων) κατὰ τὸν ὁποῖον ἡ παραγομένη ὀργανικὴ οὐσία δρᾷ καὶ αὐτὴ καταλυτικῶς (πανκατάλυσις!), ἀλλ' οὐδεὶς ὑπῆρξε τόσον γόνιμος διὰ τὴν θεωρίαν καὶ πρᾶξιν ὅσον ὁ νόμος πρώτης προσεγγίσεως τοῦ Mitscherlich. Ἀκόμη καὶ οἱ ἀντίπαλοί του, πειραματιζόμενοι διὰ νὰ τὸν ἀνατρέψουν, τὸν ἐπεβεβαίωσαν.

Εἰς τὸν πειραματικὸν νόμον πρώτης προσεγγίσεως τοῦ Mitscherlich ἔδωσε θεωρητικὴν, καθαρῶς φυσικοχημικὴν βᾶσιν, ἡ χημειοκινητικὴ - καταλυτικὴ θεωρία: ἀρκεῖ, πράγματι, νὰ δεχθῶμεν ὅτι ὁ θρεπτικὸς παράγων ( $x$ ) ἐνεργεῖ ὡς καταλύτης τῆς ἀντιδράσεως, ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ αὐτοῦ, ἵνα ἔχωμεν τὸν αὐτὸν καὶ ὅχι ἀνάλογον τύπον (μὲ μεταβλητὴν ( $x$ ) ἀντὶ ( $t$ ), τὸν ὁποῖον καὶ διὰ καθαρῶς χημικὰ φαινόμενα, ὅπως π.χ. ἡ ἀναστροφή τῆς σακχαρόζης ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀξέουσῶν δόσεων  $H^+$ ).

Ἄλλ' ἡ ἀπόδοσις εἶναι φαινόμενον ὅχι μόνον σχηματισμοῦ (ἀναβολισμοῦ) ἀλλὰ καὶ καταβολισμοῦ τῆς ὀργανικῆς ὕλης καὶ δεχόμενοι ὅτι καὶ ὁ καταβολισμὸς ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τοῦ ἀναβολισμοῦ καταλήγομεν (1948) εἰς γενικώτερον τύπον, δευτέρας προσεγγίσεως, ἰσχύοντα δηλ. δι' ὀλόκληρον τὴν καμπύλην ἀποδόσεως (ἀνερχόμενον καὶ κατερχόμενον κλάδον) τύπον μὲ δύο σταθερὰς ταχύτητας ἀντιδράσεως:  $K$  (ἀναβολισμοῦ) καὶ  $K'$  (καταβολισμοῦ).

Διὰ  $K' = 0$ , ὁ τύπος οὗτος δίδει τὸν τύπον πρώτης προσεγγίσεως, καὶ διὰ  $K = K'$  ἕνα τύπον ( $y = KAxe^{-Kx}$ ), μὲ μίαν σταθερὰν  $K$ , ὅπως ὁ πρώτης προσεγγίσεως, ἀλλὰ περιλαμβάνοντα καὶ τὸν κατερχόμενον κλάδον τῆς καμπύλης ἀποδόσεως.

Ὁ τελευταῖος οὗτος τύπος εἶναι ὀριακός, διότι δεχόμεθα ἀναβολισμὸν καὶ καταβολισμὸν κατὰ μονομοριακὰς ἀντιδράσεις καὶ ἐπὶ πλέον μὲ ἀντιστοίχους σταθερὰς ταχύτητας  $K = K'$ .

Ὁ ὡς ἄνω τύπος ἀπλοῦς, εὐχρηστος, εὐμνημόνευτος καὶ εὐπροσάρμοστος, ἐπαληθευόμενος ὑπὸ τοῦ πειράματος εἰς πλείστας τυπικὰς περιπτώσεις, καὶ μάλιστα μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν μέχρι τοῦ μεγίστου τῆς ἀποδόσεως ( $y \max$  δι' ἀντίστοιχον  $x = x \max$ , ὅπου τὸ  $y \max$  δὲν πρέπει νὰ συγγέεται μὲ τὸ  $A$ , μέγιστον ἄνευ καταβολισμοῦ), εὐρίσκεται ὡς πρὸς ἄλλους μεγαλύτερας ἀκριβείας (εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἰδίως, τοὺς περισσοτέρους) εἰς σχέσιν οἷα ἡ τοῦ νόμου τῶν τελείων ἀερίων ἐν σχέσει π.χ. πρὸς τὸν νόμον τοῦ Van der Waals.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐκθέτομεν, ἐν πρώτοις, ἐν συντομίᾳ τὰ κύρια σημεῖα ἐπὶ τῶν ὁποίων βασίζεται ἡ χημειοκινητικὴ - καταλυτικὴ θεωρία καὶ τὰς συνεπειὰς αὐτῆς (μεταξὺ ἄλλων τοὺς θεμελιώδεις νόμους τῆς Γεωργ. χημείας),

κατόπιν αναφερόμεν δι' ὀλίγων εἰς τί συνίσταται ἡ νεωτέρα, γενικωτέρα καὶ ἀκριβεστέρα (καὶ ὄχι ὀριακὴ) πολύτιμος μέθοδος τῶν συστηματικῶς μεταβαλλομένων ἀναλογιῶν, ὡς καὶ τὰς θεωρητικὰς βάσεις, τῆς μεθόδου αὐτῆς, κατὰ Homés καὶ κ. G.H. Homés - van Schoor.

Καί, τέλος, προβαίνομεν εἰς τὴν συγκριτικὴν ἐφαρμογὴν τύπων ἀπορροώντων ἐκ τῶν γενικῶν τύπων τῶν δύο θεωριῶν, εἰς τρεῖς τυπικὰς περιπτώσεις (βλ. καὶ σχετικὸς πίνακας ὡς καὶ 3 σχήματα), ὀφειλομένας εἰς πειράματα τῶν H. - H. v. S.

Τὰ λαμβανόμενα ἀντίστοιχα ἀποτελέσματα κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν δύο θεωριῶν ἐξηγοῦνται διότι καὶ οἱ δύο στηρίζονται ἐπὶ τοῦ νόμου τῶν μαζῶν καὶ αἱ δύο δὲ λαμβάνουν ὑπ' ὄψιν τόσον τὰ ὠσμωτικὰ φαινόμενα ὅσον καὶ τὰ τοξικά.

Πράγματι εἰς προγενεστέρας ἐργασίας (1927, 1936, 1948 βιβλιογραφίαν) διεπιστώσαμεν τοὺς ἰδίους νόμους, ὡς οἱ τῆς ἀποδόσεως καὶ διὰ τὴν ὠσμωσιν, εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀποξηράνσεως τῆς κορινθιακῆς, ἤδη δὲ τὸ 1948 ἐγράφομεν «ἡ αὔξεις εἶναι ἐν τελευταίᾳ ἀναλύσει τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ σχηματισμοῦ, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν παραγόντων μὲ ῥόλον καταλυτικόν, ζώσης οὐσίας, ἐχούσης καὶ αὐτῆς καταλυτικὸν ῥόλον καὶ σημαντικῆς παραλλήλου ἐνδωσμώσεως ὕδατος, ἀκολουθοῦσης ἀναλόγους νόμους».

Ὅσον ἀφορᾷ δὲ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοξικῶν - ἀντιτοξικῶν φαινομένων καὶ ἡ ἐπίδρασις αὕτη ἐνσωματοῦται εἰς τοὺς τύπους ἀποδόσεως, τὴν στιγμὴν καθ' ἣν ὡς γνωρίζομεν, τὰ φαινόμενα ἀντιτοξικότητος ἀκολουθοῦν ἀκριβῶς τὸν νόμον ἀποδόσεως.

---